



TITLE:

高勾配磁気分離法による水処理の
基礎と応用に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

尾崎, 博明

CITATION:

尾崎, 博明. 高勾配磁気分離法による水処理の基礎と応用に関する研究.
京都大学, 1989, 工学博士

ISSUE DATE:

1989-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r6837>

RIGHT:

新 制
工
768
京大附図

高勾配磁気分離法による水処理の 基礎と応用に関する研究

1989年 1 月

尾 崎 博 明

高勾配磁気分離法による水処理の 基礎と応用に関する研究

1989年 1 月

尾 崎 博 明

目 次

第1章 緒 論

1-1 緒 言 -----	1
1-2 高勾配磁気分離法 (HGMS) について -----	2
1-2-1 概説 -----	2
1-2-2 従来型の磁気分離装置と高勾配磁気分離装置 --+-----	2
(1) 磁気分離装置の分類	
(2) 磁性の分類	
(3) 従来型の磁気分離装置	
(4) 小規模型磁気分離装置	
1-2-3 高勾配磁気分離法の概要 -----	7
(1) 原理	
(2) 装置	
(3) 特長	
1-3 既往の理論的研究 -----	10
1-3-1 概説 -----	10
1-3-2 粒子軌跡理論 -----	11
(1) 概要	
(2) 粒子軌跡と比捕獲半径	
(3) 従来の研究	
1-3-3 力のつりあいモデル -----	14
1-3-4 ろ過理論の適用 -----	14
1-4 高勾配磁気分離法の応用 -----	15
1-4-1 概説 -----	15
1-4-2 応用分野 -----	15
1-4-3 水処理への応用 -----	18
(1) 直接分離を行うもの	

(2) 前処理方法併用によるもの	
1-5 本研究の目的と概要	23
参考文献	25

第2章 単一磁性線による磁性粒子の初期捕集に関する研究

2-1 緒言	31
2-2 粒子軌跡理論の概要と磁性粒子の初期捕集効率	31
2-2-1 概説	31
2-2-2 磁性粒子に作用する力	31
(1) 磁気力	
(2) 流体抵抗力	
(3) 重力	
(4) 慣性力	
2-2-3 円柱まわりにおける流れ場表現と流体速度	37
(1) ポテンシャル流	
(2) クリーピング流	
(3) Navier-Stokes式	
2-2-4 粒子運動方程式	42
2-2-5 粒子軌跡の計算と初期捕集効率	43
2-2-6 初期捕集効率に及ぼす影響因子	45
2-3 実験による初期捕集効率の推定	47
2-3-1 概説	47
2-3-2 初期捕集効率の推定法	47
2-3-3 実験装置と方法	48
2-3-4 結果と考察	49
2-4 粒子軌跡の観察と初期捕集効率	51
2-4-1 概説	51
2-4-2 実験装置と方法	51
2-4-3 結果と考察	51

2-5	結 言	54
	参考文献	56

第3章 磁性線上における磁性粒子の堆積と飽和捕集量に関する研究

3-1	結 言	57
3-2	粒子軌跡理論による堆積過程のシミュレーション	57
3-2-1	概説	57
3-2-2	シミュレーション法	57
3-2-3	シミュレーション結果	58
3-3	磁性粒子堆積形状と飽和捕集量の予測	60
3-3-1	概説	60
3-3-2	力のつりあいモデルの概要	60
3-3-3	粒子堆積過程と飽和堆積断面形の観察	61
	(1) 実験装置と方法	
	(2) 観察結果	
3-3-4	飽和堆積断面形の観察結果と計算結果の比較	63
3-3-5	飽和堆積断面積及び最大堆積長さの予測法	65
3-3-6	最大堆積長さ(R_{am})の簡易予測方法	66
3-3-7	配列磁性線における堆積断面積	67
3-4	結 言	68
	参考文献	70

第4章 配列磁性線による磁性粒子の捕集とフィルター効率に関する研究

4-1	結 言	71
4-2	配列磁性線における初期捕集効率の検討	71
4-2-1	概説	71
4-2-2	配列磁性線近傍における粒子軌跡の計算法	72
	(1) 粒子の運動方程式	

(2) 流れ関数と磁気ポテンシャルの表現	
(3) 粒子軌跡の計算例とフィルター効率	
4-2-3 比捕獲半径に及ぼす各種パラメータの影響 -----	75
(1) 細線間隔	
(2) 配列数	
(3) レイノルズ数	
(4) 磁気速度と流体速度の比	
(5) 捕集効率に及ぼす充填率の影響	
4-2-4 粒子軌跡の観察結果と計算結果の比較 -----	78
(1) 実験装置と方法	
(2) 結果と考察	
4-3 フィルターによる磁性粒子捕集に関する解析と実験 -----	80
4-3-1 概説 -----	80
4-3-2 ろ過理論による解析方法の概要 -----	80
4-3-3 フィルターによる磁性粒子捕集実験 -----	83
(1) 実験装置と方法	
(2) 実験結果とその解析	
4-4 結 言 -----	91
参考文献-----	94

第5章 フェライト法—高勾配磁気分離法による重金属処理に関する研究

5-1 緒 言 -----	97
5-2 フェライト法の概要 -----	97
5-3 フェライト法によるカドミウムの処理条件の検討 -----	99
5-3-1 概説 -----	99
5-3-2 実験装置と方法 -----	99
5-3-3 結果と考察 -----	101
(1) 温度、pH（アルカリ比）条件	
(2) 中和、酸化条件	
(3) 鉄とカドミウムの比	

(4) 最適処理条件と反応時間の短縮化	
5-4 生成フェライトの安定性 -----	106
5-4-1 概説 -----	106
5-4-2 溶出試験方法 -----	106
5-4-3 結果と考察 -----	106
5-5 生成フェライトの高勾配磁気分離処理 -----	108
5-5-1 概説 -----	108
5-5-2 実験装置と方法 -----	108
5-5-3 実験結果と考察 -----	108
5-5-4 高勾配磁気分離法適用の限界条件 -----	110
5-6 結 言 -----	111
参考文献 -----	112

第6章 磁気シード法—高勾配磁気分離法による非磁性物質の処理条件と処理特性に関する研究

6-1 結 言 -----	114
6-2 磁気シード法と用いた化学的凝集法の概要 -----	114
6-2-1 磁気シード法 -----	114
6-2-2 化学的凝集法 -----	115
(1) アルカリ凝集沈殿法	
(2) 硫化ソーダ法	
(3) 多硫化カルシウム法	
6-3 非磁性粒子の磁気シード法による前処理条件と高勾配磁気分離 --	117
6-3-1 概説 -----	117
6-3-2 実験方法と装置 -----	117
6-3-3 結果と考察 -----	117
6-4 各種凝集法と磁気シード法を併用した最適前処理条件と高勾配磁気分離特性 -----	119
6-4-1 概説 -----	119

6-4-2 各種凝集法と磁気シード法による前処理条件	119
(1) 実験方法	
(2) 結果と考察	
6-4-3 磁性沈殿の高勾配磁気分離処理	126
(1) 実験装置と方法	
(2) 結果と考察	
6-5 多硫化カルシウム法—磁気シード法—磁気分離法による模擬廃水と 実廃水の処理	128
6-5-1 概説	128
6-5-2 各種物質の処理	129
(1) 実験方法	
(2) 実験結果と考察	
6-5-3 実廃水の処理	132
(1) 実験装置と方法	
(2) 実験結果	
6-6 結 言	136
参考文献	138

第7章 磁性沈殿の生成機構と磁性線への捕集特性並びに添加物質の回収方法 に関する研究

7-1 緒 言	140
7-2 磁性沈殿の単一磁性線上への捕集・堆積過程とその影響因子	140
7-2-1 概説	140
7-2-2 実験装置と方法	140
7-2-3 結果と考察	141
(1) 磁性沈殿の堆積形状	
(2) 堆積断面積に影響を及ぼす因子	
7-3 磁気シード法の機構	146
7-3-1 概説	146

7-3-2 磁性沈殿生成機構 -----	146
7-4 強磁性粒子等の添加物質の回収条件 -----	149
7-4-1 概説 -----	149
7-4-2 非磁性粒子を磁性沈殿化した場合 -----	150
(1) 付着粒子の脱着条件	
(2) 高勾配磁気分離法による強磁性粒子の回収条件	
7-4-3 凝集法として多硫化カルシウムを用いたあと磁性沈殿化した 場合 -----	156
(1) 多硫化カルシウムの再生、回収	
(2) マグネタイトの回収	
7-5 結 言 -----	159
参考文献-----	161
 第8章 結 論 -----	 162
 謝 辞 -----	 168
記 号 -----	169

第 1 章 緒 論

1-1 緒 言

水質汚濁の防除、水の高度利用は人間の居住地域のみならず自然環境全体の保全の面からも重要であり、産業活動あるいは生活活動によって排出される下・廃水中、さらには海域、湖沼、河川、池等の環境水中の汚濁物質をより高能率、高効率、経済的に処理する技術の開発が急務である。また、水処理の結果としての汚泥発生抑制も今後益々重要な問題となってくると考えられる。ここで下・廃水中あるいは環境中からの汚濁物質の低減については発生源における負荷の抑制が基本であることは言うまでもないが、汚濁物質を短時間にかつ高効率に除去する技術の開発もまた緊要であるといえる。このような観点から最近、高勾配磁気分離法 (High Gradient Magnetic Separation, HGMS) を用いる水中汚濁物質の除去方式が一部で検討されており、本法が高速砂ろ過法等と比較しても格段に効率がいため、今後、水処理関連の新技术の一つとして応用範囲も広がっていくものと考えられる。

磁気力を利用する固液分離は、強磁性物質についてすでに19世紀に工業的にも行われていたが、磁気力は固液分離においては不変的に作用する力ではないため、従来は必ずしも有効に利用されてきたとは言いがたい。しかし、物質には磁性を有するものと有しないものがあり、さらに有するものについてもその特性は様々であり、これを利用して物質同志を分離することは工業的にも非常に有意義である。まして弱磁性粒子をはじめ必要に応じて磁性を付与することにより非磁性物質にまで対象が広がると、当然のことながら応用範囲も格段に拡大されることになる。高勾配磁気分離法はこのような長年の願いをかなえてくれる強力な磁気分離法であるが1970年代初頭に開発された新しい技術¹⁾であり、その研究・開発は緒についたばかりの段階にあるといえる。

こうした状況のなかで1986年 4月に、従来よりも高温側でセラミックス材料に超電導現象がみられることが報告²⁾され、その後1987年に入ってから液体窒素の温度(77K) 以上で電気抵抗が0となるセラミックス材料の開発が相次ぎ³⁾、常温超電導の夢の実現への期待も高まったために、にわかに超電導が脚光をあびるようになった。常温超電導磁石が開発されればもちろんのこと、少なくとも液体窒素を用いる超電導磁石が開発されれば、容易にかつ安価に高磁場が得られることとなり、将来的には高勾配磁気分離法の応用にも寄与するところが大きであると見込まれることから、上記の進歩は同法にとっても朗報となった。

本研究はこの高勾配磁気分離法の利用可能な分野の一つとして、水処理への適用に焦点

をしぼり、基礎と応用の両面から検討を加えたものである。本章では以下、第 1-2 節で従来の磁気分離機について概説するとともに高勾配磁気分離法について記し、その特長について説明する。第 1-3、1-4 節では高勾配磁気分離法に関する既往の研究あるいは水処理を中心に応用面について概説し、本研究における関連部分の位置づけを明確にする。第1-5 節では本研究の目的と概要について述べる。

1-2 高勾配磁気分離法 (HGMS) について

1-2-1 概説

高勾配磁気分離法は、従来の磁気分離装置と比較してはるかに強大な磁気力を磁性粒子に作用させ、これを強磁性フィルターに捕集する固液（気）分離手段である。本法は、Dirac magnetic monopole の探索にともなって1963年にKolmら⁴⁾によって考案され、1970年代初頭頃からRANN (Research Applied to National Needs) の援助を受けてM. I. T. の Francis Bitter National Magnet Laboratory において開発研究が進められた¹⁾。その後各所で理論、応用の両面から多くの研究が行われてきている。

本法によれば強磁性粒子はもちろんのこと、磁性が極めて弱い常磁性粒子についても微細なものまで高速分離することが可能であるほか、適当な媒体を用いることにより反磁性粒子を⁵⁾、また磁性捕捉剤の利用により非磁性粒子をそれぞれ分離しうる⁶⁾。このように対象粒子の範囲が格段に広がったことにより、磁気分離法の応用範囲は後述するように、

- ・水処理
- ・選鉱、有価金属の回収
- ・資源採取
- ・燃料中の不純物の除去、など

広範囲にわたるようになり、種々の分野において本法による分離技術の開発と確立が望まれている。

本節では、従来の磁気分離法及び高勾配磁気分離法の原理や装置などについて両者の比較をまじえながら述べ、本論文で取扱う高勾配磁気分離法の特長を明らかにする。

1-2-2 従来型の磁気分離装置と高勾配磁気分離装置

(1) 磁気分離装置の分類

工業的規模の磁気分離装置を形式によって分類すると、表 1-1 に示すように強磁性粒子を対象にした従来の磁気分離装置（①～③）と弱磁性粒子も分離可能な高勾配磁気分離装置（⑥～⑧）に大別される。Davis 管等（④、⑤）は従来の磁気分離装置を改良したものであるが、研究用規模で小さく高勾配磁気分離装置への過渡的機種と考えられる。各種磁気分離装置において Fe_3O_4 粒子あるいは CuO 粒子に作用する力を比較すると、表 1-1 に示したように高勾配磁気分離装置では従来型装置の $10^3 \sim 10^4$ 倍にもおよび、高勾配磁

表 1-1 各種磁気分離装置と性能比較⁷⁾

分 類	磁気分離装置名称	競 合 力	磁気力の及ぶ範囲 (cm)	発生磁場 (kOe)	磁場勾配 (kOe/cm)	力 (dynes/cm ³)	
						Fe ₃ O ₄	CuO
従来型	① 格子型	重力	1	0.5	0.5	3 × 10 ⁵	5
	② ドラム型	重力, ドラッグ力	5	0.5	0.5	3 × 10 ⁵	5
	③ ベルト型	重力, ドラッグ力	1 - 10	0.1 - 1	0.1 - 1	5 - 50 × 10 ⁴	0.2 - 20
小規模型	④ Davis Tube	重力, ドラッグ力	1	4	4	2 × 10 ⁶	3 × 10 ²
	⑤ Frantz Isodynamic	重力	1	10	2	1 × 10 ⁶	4 × 10 ²
HGMS	⑥ Frantz ferrofilter	ドラッグ力	0.1	10	100	1 × 10 ⁸	2 × 10 ⁴
	⑦ Jones	ドラッグ力	0.1	20	200	1 × 10 ⁸	8 × 10 ⁴
	⑧ Kolmarston	ドラッグ力	0.01	20	2000	1 × 10 ⁹	8 × 10 ⁵

注) 粒子径 ≤ 磁気力の及ぶ範囲

気分離装置が格段に優れた性能を有していることがわかる。このような磁気分離装置の詳細については本項の (3) 以下に記す。

(2) 磁性の分類

物質は大きく磁性物質と非磁性物質とに分けられ、磁性物質はさらに磁性の強弱等に応じて強磁性物質、弱磁性物質、反磁性物質に分けられる。これらの磁性物質を磁気分離装置により分離する場合、磁性に応じた磁気分離装置および操作条件の選択が必要であるとともに、固液分離特性もまた磁性に応じた挙動を示す。

表 1-2 磁性の分類⁸⁾

		例	比磁化率 χ_r
反磁性	(diamagnetism)	Cu	負, 小 (10 ⁻³ ~ 10 ⁻⁷)
弱磁性	常磁性 (paramagnetism)	Al	正 小 (10 ⁻³ ~ 10 ⁻⁷)
	アンチフェロ磁性 (antiferromagnetism)	FeO	
	メタ磁性 (metamagnetism)	FeCl ₂	
	らせん磁性 (helical magnetism)	Tb	
強磁性	フェリ磁性 (ferrimagnetism) 寄生強磁性 (parasitic ferromagnetism)	Fe ₃ O ₄ α -Fe ₂ O ₃	正, 大 (1 ~ 10 ⁴)
	フェロ磁性 (ferromagnetism)	Fe	

強磁性物質と弱磁性物質は、スピン（原子磁気モーメントや他の局在モーメント）の配列の仕方により表 1-2 のように種々の磁性に分類される。強磁性とは外部磁場が存在しなくとも磁性体内でスピンの規則的に配列し、ひとりでに磁場を形成するもの、すなわち自発磁化を有するものであり、弱磁性物質とは比磁化率の大きさに差があるばかりでなく、この点において本質的に異なる。ここで図 1-1(a)のように平行スピンによって自発磁化が形成される場合をフェロ磁性とよび、また図 1-1(b)のようにスピンの反平行に配列しているが、どちらかの向きのスピンが他よりも優勢であるため自発磁化を生じるものをフェリ磁性とよんでいる。フェロ磁性に属する元素はFe, Co, Ni, Gdの4種のみであるが大部分の強磁性金属合金はこれに属している。フェリ磁性に属する代表としてはマグネタイト(Fe_3O_4)やフェライトがあり、本論文の第5章においてもカドミウムフェライトの生成とその高勾配磁気分離処理について検討を加えている。寄生強磁性では図 1-1(c)のように反平行に並んだ同等スピンのやや傾いており、その分だけ自発磁化が現われるため強磁性に分類されるが、フェロ磁性やフェリ磁性の磁化曲線が図 1-2 のように飽和に達するのに対し、寄生強磁性のそれは、図 1-3 に示すように飽和型の磁化曲線に、後述する常磁性物質に見られるような磁化率一定の磁化曲線を加えたような形になり、その磁化率も弱磁性のそれに近い。したがって寄生強磁性は磁気分離においてどちらかという弱



図 1-1 各磁性体のスピン配列⁸⁾

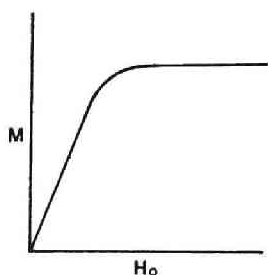


図 1-2 強磁性体の磁化曲線
(M : 磁化 H_0 : 印加磁場)

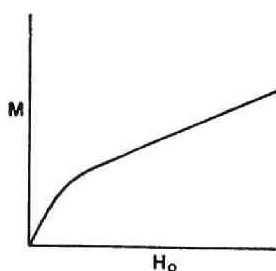


図 1-3 寄生強磁性体の磁化曲線
(M : 磁化 H_0 : 印加磁場)

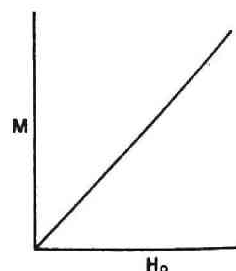


図 1-4 常磁性体の磁化曲線
(M : 磁化 H_0 : 印加磁場)

磁性粒子に似た挙動をとり、本研究では寄生強磁性の代表であるヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を必要に応じて弱磁性粒子の代表として用いた。

一方、常磁性は図 1-1 (d) のようにスピンの方向ををむき、自発磁化がない。磁場下では図 1-4 に示すような磁化率一定の磁化曲線となり磁化率も非常に小さく、誘起される磁化も小さいことから弱磁性物質に分類される。本研究において用いたピロリン酸マンガン ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) はこの常磁性に属している。同様に弱磁性に分類されるものとしてアンチフェロ磁性があり、図 1-1 (e) のようにスピンの反平行にならび全体としては自発磁化を生じない。このうち、強磁場下で逆向きスピンの逆転してフェロ磁性と同様の配列になるものをメタ磁性と呼んでいる。また、らせん磁性では一つの原子面内ではスピンの強磁性的に配列しているが、となりあったスピンは一定の角度を有している。

(3) 従来型の磁気分離装置

従来型の磁気分離装置では、装置に固定された磁石や磁極に磁性物質を吸引する方式によりこれを分離し、磁場勾配が比較的小さいためおもに強磁性粒子を対象とする。従来からの磁気分離手法を知るとともに高勾配磁気分離装置の特長をより明確にするために、本項ではこの従来型の磁気分離装置について概観する。なお小規模型磁気分離装置については次項で、また高勾配磁気分離装置については 1-2-3 (2) で述べる。

(a) ドラム型磁気分離装置

種々ある形式の装置のうち、図 1-5 に示す装置では、供給粒子は最上部からドラム上部に供給され、ドラムの回転とともに反時計方向に下方に移動する。強磁性粒子 (Mags) は磁気力によってドラム面上に吸着されたまま運ばれ、その多くは磁気力が作用しないドラムの右側面で落下するのに対し、非磁性粒子 (Tailings) は遠心力や重力の作用に抗しきれず、ドラムの左側面で落下する。また中間粒子 (Middlings) は Mags ほど強く磁気力に引かれられないので、Mags と Tailings との間に落ちる。こうした原理を利用して、湿式法による磁気分離装置が考案され広く実用に供されているが、ドラム表面の磁場強度、磁場勾配が小さいため、マグネタイトを 10% 以上含む平均 $100\ \mu\text{m}$ の粒子を回収できる程度の性能にとどまっている。ドラム型装置の一般的な用途は鉄鉱石の品位上昇であり、連続運転が行われる。

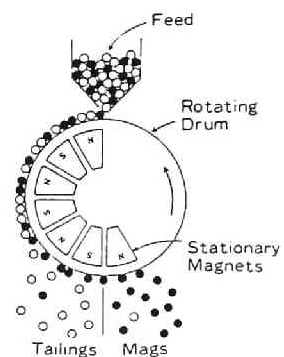


図 1-5 乾式ドラム磁気分離装置⁷⁾

(b) ベルト型磁気分離装置

本装置の代表として図 1-6 に Wetherill high intensity separator を示す。供給物質は左側から輸送ベルト上に落とされ、非磁性粒子は装置を通過して右側に落ちる。磁性物質については、例えば強磁性物質は図中の a で、また、より弱い磁性を有する物質は b でそれぞれ捕捉されて c で示す尖った極に吸引され、磁極間を輸送ベルトとは直角に動くクロスベルトによって運搬、分離される。

この装置はおもに鉱物の品位上昇に用いられ、電磁石を利用しているため比較的大容量の分離が可能である。

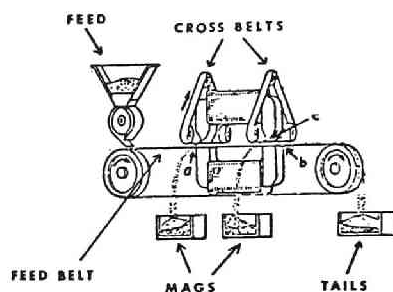


図 1-6 ベルト型磁気分離装置⁷⁾

(c) 格子型磁気分離装置

図 1-7 に示すように供給粒子が通過するパイプ内に幾組かのチューブが配置され、チューブ内には円盤あるいは棒状の磁石が詰められる。格子外部には放射上の磁場がつくりだされ、強磁性粒子は格子上に捕捉される。

この装置は乾燥状態の物質から微量の鉄の分離に利用され、捕捉される鉄量は比較的小さいので、回収物の除去は格子を周期的に取り出して行われる。

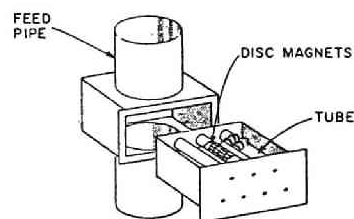


図 1-7 格子型磁気分離装置⁷⁾

(d) ディスク型磁気分離装置

本装置では円板に磁石を埋め込み、これを回転円板法の円板と同様に回転させて磁性物質と接触させ、これを磁石表面に吸着させる。おもに鉄鋼廃水等の廃水処理に用いられるが、第 6 章で述べる磁気シード法を活性汚泥法に適用し、汚泥を含む磁性沈殿の固液分離に用いるなどの方法も考えられる。

(4) 小規模型磁気分離装置

(a) Davis型磁気分離装置

本装置は図 1-8 に示すように、傾斜チューブ（直径 2.54cm）とこれをはさむ電磁石からなり、チューブ内を数 g の供給粒子を乾燥あるいはスラリー状態で通過させる。電磁石

の磁極先端を強く絞ってあるため、その先端部では強い磁場と大きい磁場勾配が発生し、それだけ大きな力を通過粒子に作用させることができる。強磁性粒子はこの磁極近くの管内壁に吸着され、それより磁性の弱い粒子は下流側へ流される。この装置では、粒子に対してより強い磁気力を働かせることができる反面、処理空間が狭く制約されるため、鉱石中の強磁性体の含有量を調べるなどの目的で実験用として用いられている。

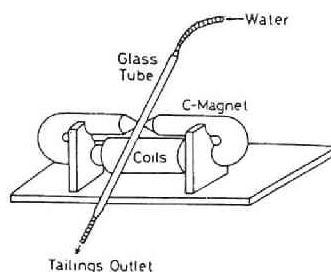


図 1-8 Davis管磁気分離装置 ⁷⁾

(b) Frantz Isodynamic型磁気分離装置

本装置では、磁極間の粒子に作用する磁気力がその距離に関係なく一定となるように、図 1-9 のように磁極の形状に特別の工夫を施してある。この場合、磁場は磁極間の空隙が小さくなる方向に強くなり、磁場勾配は逆に空隙が大きくなる方向に大きくなる。磁極間に粒子の滑降斜面を設置し、これを磁場の弱い方向がやや低くなるようにすると、供給粒子のうち磁性粒子は斜面内で磁場の強くなる方向に磁気力を受ける。一方、非磁性粒子は重力の作用により磁場が低くなる方向に力を受けるため、両粒子は斜面内で分離されることになる。

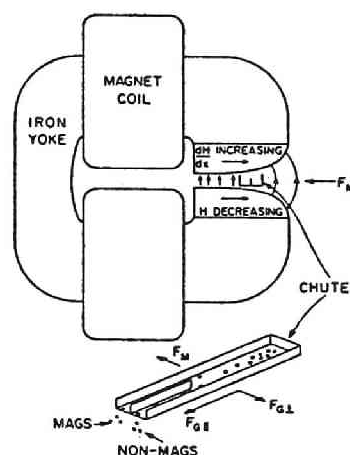


図 1-9 Frantz Isodynamic 型磁気分離装置 ⁷⁾

本装置及び Davis管磁気分離装置は、磁場勾配を利用する点で後述する高勾配磁気分離装置の原型であり、大型化しにくい欠点はあるが従来の磁気分離装置と比較するとかなり洗練されたものとなっている。

1-2-3 高勾配磁気分離法の概要

(1) 原理

一般に強磁性細線に磁場を印加すると、図 1-10 に模式的に示すように誘導磁化を生じて細線近傍の磁化が不均一となり、磁場勾配が発生して磁性線近傍の磁性粒子に磁気力が

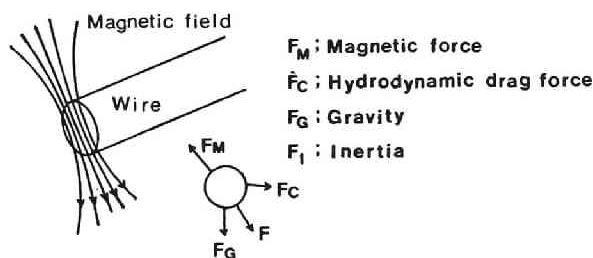


図 1-10 磁性粒子に作用する力

作用する。本法ではこの原理を利用して、例えば図 1-11 に示すように、フィルター部に曲率半径の極めて小さな部分をもつ磁性媒体（例えばステンレススチールウールのような強磁性細線）を充填して外部磁場を印加し、通過する磁性粒子をフィルター上に吸着・除去することになる。

このような不均一磁場下において磁性粒子に作用する磁気力は次式で表わされる。

$$\vec{F}_M = V (\vec{M}_P \cdot \nabla) \vec{H} \quad (1-1)$$

(∇ ; ベクトル演算子)

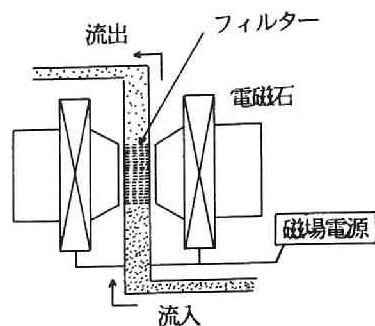


図 1-11 高勾配磁気分離装置

ここで、 V ; 磁性粒子の体積、 H ; 磁場強度、 M_P ; 粒子磁化、である。強磁性粒子では M_P が大きいので低磁場下においても F_M を十分に大きくすることが可能である。一方、常磁性粒子のような弱磁性粒子では、 M_P と H の方向が同じで

$$\vec{M}_P = \chi_P \vec{H} \quad (\chi_P ; \text{粒子の比磁化率}) \quad (1-2)$$

で表わせるとすると、

$$\vec{F}_M = V M_P \nabla H = V \chi_P H \nabla H \quad (1-3)$$

となり、 F_M を大きくするには H と ∇H の積を大きくすることが必要である。ここで H の大きさは用いる磁石の種類と磁場の強さに、 ∇H 値はフィルターの種類、形状などに左右される。高勾配磁気分離法では通常、電磁石を用いることから、表 1-1 に示したように従来の磁気分離装置と比較して発生磁場で 10 倍以上、磁場勾配で $10^2 \sim 10^3$ 倍の性能を有することから、 F_M で $10^3 \sim 10^4$ 倍の大きな値を得ることができ、このように磁場勾配を大きくとれるように工夫した点が高勾配磁気分離法の最大の特徴である。

(2) 装置

高勾配磁気分離装置には表 1-1 に示したようにいくつかの種類があるが、一例として図 1-12 に Kolm-Marston 型の連続式装置を示す。フィルター部はステンレススチールウールを充填したいくつかのキャニスターから成っており、それを取り囲むカルーセルが一定速度で緩やかに回転して印加磁場内に入り、磁性粒子を捕集しては磁場外に出て逆洗する操作が繰り返される。フィルター部は磁場外に出ても残留磁化の影響が残るものの、逆洗は比較的容易に行われる。

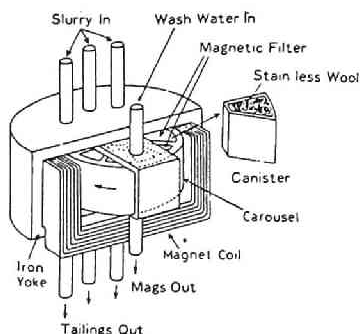


図 1-12 Kolm-Marston型磁気分離装置⁷⁾

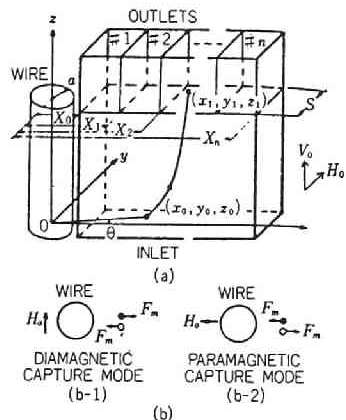


図 1-13 連続分離が可能な高勾配磁気分離装置の概略⁹⁾ (●常磁性, ○反磁性)

また、フィルターに捕集しない方式として図 1-13に示すものが提案されている。本方式では、うずいキャニスターの片側あるいは両側に強磁性細線を設置すると、種々の物質が混在している流入物質がキャニスター中を移動する間に、その磁気特性に応じて異なる吸引力あるいは反発力を受けることを利用し、出口側で各物質を分離しようとするものである。この方式では、図中にも示しているように磁場の印加方向を変えることにより、磁気力の作用方向を粒子によって変化させることができる。応用分野としては、選鉱や血液中の成分分離などが考えられ、新しい分離方式として注目される。

このような高勾配磁気分離を効率的に行うためには、強力な磁石と、磁場勾配をできるだけ大きくできるような強磁性細線あるいはフィルター充填物（マトリックス）が必要である。

本法に用いる磁石としては、表 1-3 に示すものがある。永久磁石は電源が不要であることから、発火性のものにも利用できる利点があるものの、常磁性粒子のような弱磁性粒子を対象とする場合には磁場不足である。空心コイルはかなりの高

表 1-3 高勾配磁気分離法に用いる磁石

磁石の種類	発生磁場 (kOe)
①永久磁石	0.5 ~ 5
②常伝導磁石 (電磁石)	0.5 ~ 20
③空心コイル	0.05 ~ 100
④超電導磁石	10 ~ 100

磁場を発生することが可能であるが、1~20kOe の磁場発生には電磁石のほうが手軽である。また超電導磁石はまだ多くは用いられていないが、液体窒素を用いる温度下で電気抵抗がゼロとなる超電導物質の開発に成功しており、エネルギー損失の少ない装置として

今後非常に有望になると考えられる。

以上のことから現在のところ、通常の高勾配磁気分離処理においては電磁石が多く用いられている。しかし、大電流が必要であることから磁場を大きくするよりはフィルター充填物を工夫することにより磁場勾配を大きくしたほうが有利である。

フィルター充填物としては次のような特性を有することが要求される^{10) 11)}。

- ①飽和磁化が大きい。
- ②高効率の吸着性能を得るために、形状としては曲率半径が小さい部分を多くもち、表面積が大で、充填率が小さい、などの条件を満足する。
- ③磁気特性が劣化しない。
- ④逆洗にも十分耐えられる強度を有する。
- ⑤耐食性にも優れる。
- ⑥入手が容易で、比較的安価である。

これらの条件を比較的満足する代表的なフィルター充填物としては、ステンレス性のウール状のものや金網がある。しかし、高勾配磁気分離法をさらに優れた方法として確立していくために、アモルファス合金テープを用いたマトリックス¹²⁾や海綿状金属マトリックス (Niスポンジ¹³⁾)等もまた研究されている。

(3) 特長

以上述べてきたように、高勾配磁気分離法は高効率かつ高能率に磁性粒子を分離する性能を具備しているが、ここにその特長を要約すると次のようである。

- ①強磁性粒子はもちろん、微細な弱磁性粒子も分離が可能であり、従来の磁気分離装置と比較して格段に応用範囲が広い。
- ②急速砂ろ過法と比較して十～数十倍という高速ろ過が可能であり、設置面積を非常に小さくすることができる。
- ③フィルター充填物の容積比が小さくかつ表面積が大きいので、圧力損失が小さくすみ、また細線単位重量当たりの粒子捕捉量が多い。
- ④高温、高圧に耐えられる。

1-3 既往の理論的研究

1-3-1 概説

高勾配磁気分離法に関する理論的研究は、磁性線への磁性粒子捕集の初期過程に関するものと堆積過程に関するものとに大別される。前者は、おもに捕集初期における粒子捕集効率とそれへの影響を、また後者は、粒子飽和捕集量 (粒子堆積量の最大値) や粒子堆積

に伴う捕集効率の変化などを扱う。基本的な磁性粒子捕集理論の概要を簡単な説明を添えて図 1-14 に示す。これらの理論は手法的には、粒子個々の挙動を追跡するミクロな方法と現象を総括的に記述するマクロな方法に分類されるが、両者を結びつける努力もされている。本節では既往の理論的研究について概観し、本研究との関連についても述べることにする。

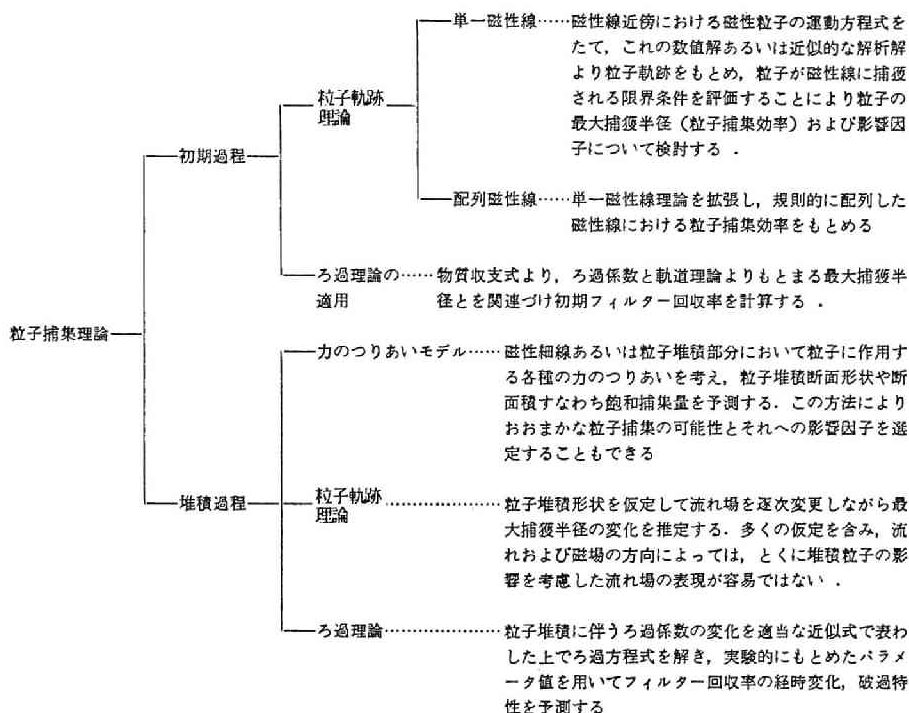


図 1-14 粒子捕集理論の概要¹⁴⁾

1-3-2 粒子軌跡理論

(1) 概要

粒子軌跡理論とは図 1-14に簡単な説明を付したように、捕集体近傍における粒子の運動を理論的に記述し、粒子捕集効率をもとめる手法であり、実験パラメーターをまったく介さない点に特徴がある。なお、この理論の数式による表現については第 2-2 節で記述することとする。

本理論は、単一球あるいは単一円筒上へのエアロゾル粒子の捕集の解析法¹⁵⁾としてまず発展し、その後清澄ろ過にも適用¹⁶⁾され、モデル系においてはかなりの精度で粒子捕集効率を予測しうることが示されている。また、著者も粒度分布のある粒子を対象として本理論の適用について検討を行い、本理論の有効性についてはすでに確認している¹⁷⁾。高勾配磁気分離における粒子軌跡モデルの適用は、Watson¹⁸⁾によって常磁性粒子の挙動を取扱うために展開されて以来、多くの研究者によって補正、拡張が行われてきた。その基礎は、静電フィルターにおけるエアロゾル粒子の気流中から円柱状細線上への沈着過程を表わすために展開したZebelの理論¹⁹⁾にあり、基本的には前記の空気ろ過、清澄ろ過で展開された理論と同じものである。ただし、高勾配磁気分離法では磁気力が粒子に作用する重要な力となる。

(2) 粒子軌跡と比捕獲半径

高勾配磁気分離法に同理論を適用する場合に、他の清澄ろ過等と異なる点は強大な磁気力が作用することであり、とくに磁場および流れ場の方向によって粒子はまったく異なる運動をする。それらの方向の幾何学的な関係からは、高勾配磁気分離法は図 1-15 のように 3 つのタイプ (A), (B), (C) に分類される。

(A) 及び (B) タイプにおける粒子軌跡の著者らによる計算例を図 1-16 (A) (B) に示す。図 1-16 (A) において、細線上に到達しうる粒子軌跡のうち、細線のはるか上流（通常は細線半径の10倍以上をとる）での横 (x) 座標が最大の軌跡を限界軌跡、これに対応する x 座標 (x_{∞}) を磁性線半径 a で規格化した無次元数 λ を比捕獲半径と定義する。したがって、 $x \leq \lambda a$ を満たす x 座標から出発した軌跡はすべて捕集体（細線）上に到達するが、 $x > \lambda a$ では粒子は捕獲されことなくそのまま下流へ流れ去る。フィル

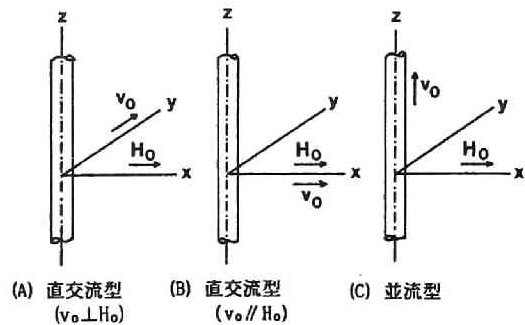


図 1-15 高勾配磁気分離装置の3つの基本型式

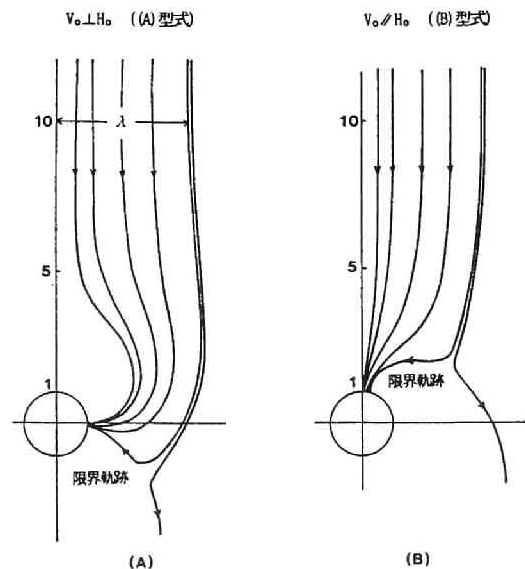


図 1-16 粒子軌跡計算例

ター充填率が比較的小さいランダム配列の場合、初期粒子回収率 (R_0)はこの比捕獲半径を用いて、

$$R_0 = 1 - \exp(-4 F \lambda L / 3\pi a) \quad (1-4)$$

(F ; フィルター充填率、 L ; フィルター長)

で表わされる¹⁸⁾。比捕獲半径を理論的にもとめることは、装置設計にとって非常に重要な課題であり、以下に粒子軌跡を基礎にしたこれに関する従来の研究について記述する。

(3) 従来の研究

Watson¹⁸⁾、Luborsky²¹⁾、Cowen²²⁾らは単一磁性線に関し、タイプ(A)と(B)あるいはそのどちらかのフィルタータイプについて、磁気力と粘性抵抗力のみを考慮して粒子の運動方程式を簡略化し、さらに流れ場をポテンシャル流で近似して粒子軌跡及び比捕獲半径を計算した。また後二者については、その計算結果に基づき比捕獲半径をもとめる近似式を提示している。Cummingら²³⁾は(B)タイプについて磁気力、粘性抵抗力のほかに慣性力、重力を考慮して、流れ場としてポテンシャル流を用いて種々の条件下でシミュレーションを行い、粒子に作用する磁気力は粘性力と比較した場合磁性線近傍では極めて強いこと、さらに条件によっては細線の背後でも粒子捕獲が起りうることなどを指摘している。さらに彼ら²⁴⁾は、流れ場をポテンシャル流あるいはクリーピング流で近似し、ロンドン力は粒子捕獲に大きな影響を及ぼさないこと、クリーピング流近似のほうが物理的にも流れ場の良い表現であると結論づけている。(C)タイプの場合については解析が比較的容易であり、Birssら²⁵⁾あるいはUchiyamaら²⁶⁾によって非粘性近似下で粒子軌跡が解析的にもとめられている。

一方、粒子軌跡をテレビカメラ等により追跡する実証的な研究もまたいくつか行われている。そのなかで、Treatら²⁷⁾は N_2 ガス気流中の常磁性粒子の軌跡の観察から、流れ場をポテンシャル流で近似すると、高レイノルズ数域において観察結果は理論による結果と良く一致することを見出している。一方、Scheweら²⁸⁾は液中でピロリン酸マンガン($Mn_2P_2O_7$)粒子の、またPaulら²⁹⁾は赤血球の軌跡を観察し、低レイノルズ数域(前者で $0.1 < Re < 0.5$ 、後者で $Re \approx 2 \times 10^{-3}$)では、流れ場をクリーピング流で近似すると観察と理論の両結果が良く一致すると報告している。流れの遷移領域($1 < Re < 10$ 近辺)における粒子挙動については多く報告されているわけではないが、小田ら³⁰⁾は粒子軌跡の観察結果は理論による結果と一致せず捕獲半径の観察値は理論値よりもかなり小さいと報告している。高勾配磁気分離法による水処理ではこのような遷移領域を取扱うことも多く、両結果の不一致の程度を明らかにし、工学的な取扱い方について考究することは重要な課題

であると考えられることから、本研究ではこの点に留意した検討をも行っている。

磁性線を多数本配列した場合は粒子軌跡の計算が極めて複雑となり、規則配列の場合のみ Treat³¹⁾、Uchiyama³²⁾により計算されている。また、軌跡計算からろ過効率をもとめた例としては Greinerら³³⁾の研究が、粒子軌跡を観察した研究には Lawsonら³⁴⁾のものがある。

1-3-3 力のつりあいモデル

このモデルは元来、磁性線近傍において磁性粒子に作用する種々の力のつりあいを考え、この大小関係から粒子が磁性線に捕獲される限界（例えば粒子径など）をもとめるものである⁷⁾。しかしながら、粒子が捕獲される以前に、実際にこの粒子がその位置まで移動してくるかどうか、また捕獲後に粒子がその位置に留まっているかどうかなどについてはこのモデルは言及し得ず、上記の捕獲限界条件は必要条件にすぎないことから、本モデルはおおまかな条件を示しているといえる。その意味から、本モデルは厳密なものとはいえないが比較的簡単であることから、最近では磁性線上への粒子堆積断面形状や断面積、すなわち飽和捕集量を予測するのにこのモデルによる検討が行われている。

Nessetら³⁵⁾は図 1-15の (B)形式の場合について、流体抵抗力を考慮した磁性粒子堆積過程の静的つりあいモデルを展開し、流速が異なる場合の粒子堆積形状と堆積半径を予測し、モデル中のパラメータ値をうまく設定すれば Friedlaenderら³⁶⁾による観察結果とよく一致することを見出した。(C)型式については Wankatら³⁷⁾が力のつりあいモデルと実験により検討を行い、堆積長さ(R_a)は、

$$R_a = C_1 (v_m/v_0)^{C_2} \quad (1-5)$$

(C_1, C_2 ; 定数、 v_m ; 後述する (2-64) (2-65) 式中で用いられる磁気速度、 v_0 ; 流速)で経験的に表わせ、 C_1 値は磁場の印加の履歴などによって変化すると報告している。ほかには、Glewら³⁸⁾が反磁性粒子の堆積を、Bi-Jun-Guoら³⁹⁾が磁性球体への磁性粒子堆積を取扱っている。図 1-15の (A)型式への力のつりあいモデルの適用については、とくに流れ場表現について複雑さを増すために従来あまり行われておらず、著者は本論文中でこの力のつりあいモデルの (A)型式への適用とその方法についても検討を加えた。

1-3-4 ろ過理論の適用

高勾配磁気分離法はフィルターを用いる場合は一種のろ過操作であり、清澄ろ過などと同様にフィルター効率を表わすのにろ過係数(吸収係数)が用いられるほか、粒子堆積過程においてはフィルター内における粒子濃度、フィルターへの付着堆積量の場所的・時間的分布をもとめ、その破過特性を推定していくことが研究されている。

第 1-3-2項に記述した粒子軌跡理論による検討は現象をミクロな面から、また上記ろ過理論による検討は現象をマクロな面から明らかにしようとするものであるが、ろ過現象の追究にはこれら両面からの検討が不可欠である。両者の検討を結びつけるために、粒子軌跡理論よりもとまる比捕獲半径と吸収係数を関連づける試み（詳細は第 4-3-2項を参照）がWatson⁴⁰⁾、Akoto⁴¹⁾、Collan^{42) 43)}らにより行なわれ、また、ろ過進行に伴う吸収係数の変化についても検討が加えられている。しかしながら、これらの研究は定式化にかたよっているものが多いため、本研究では実験面からの検討含めて総合的に考究した。

1-4 高勾配磁気分離法の応用

1-4-1 概説

磁気分離法は第 1-1 節において述べたように、カオリン中からの鉄分除去などのように比較的粒径の大きい強磁性粒子の分離については古くから用いられてきたが、高勾配磁気分離法の開発により、弱磁性のサブミクロン粒子もまた分離可能となった。これにより、応用分野も水処理、空気ろ過などの衛生工学関連の分野のほか、選鉱や資源採取などのエネルギー関連分野など多方面にわたるようになってきた。本節では高勾配磁気分離法の各種分野への応用について、水処理分野を中心に概観する。

1-4-2 応用分野

表 1-4 に種々の分野における同法の応用例をまとめた。これらの例のなかには多くの実績のあるものから 1つの試みとして行なわれたものまで幅広く含まれているが、文献等から著者が判断した応用の程度を A（実用化されているもの）から D（検討中のもの）まで 4段階にランクづけしている。

主要な応用分野の 1つである水処理については次項で詳述するが、その他で応用が進んでいる分野としては選鉱関連をあげることができる。選鉱分野では強磁性のもののみでなく常磁性や反磁性粒子の分離にも応用されるほか、同様の応用例として汚泥からの常磁性物質の分離も試みられている。また最近ではセリウム (Ce) やネオジム (Nd)、ウラン (U) のほか、ニオブ (Nb) などの希土類元素の品位上昇についても報告され、実用の可能性も十分高いと計算されている。化学工学分野では製造工程中に使用される触媒の回収¹⁴⁾に注目されており、例えば図 1-17 に示される脂肪酸の製造工程に用いられる Ni 触媒（強磁性）について 99% 程度の回収率が得られているようである。さらに医学面において図 1-13 に示したような装置を用いて血液中からの赤血球（常磁性）の分離が試みられているほか、海水中からのウラン採取が検討されるなど、今後、応用範囲はさらに広がるものと期待される。

表 1-4 高勾配磁気分離法の種々の分野における応用例 ⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁴⁴⁾

応用分野	応用例	対象物質、前処理法、その他	ランク	参考文献
①水処理	(a) 鉄鋼排水の処理	転炉集塵、熱間圧延排水等の各種鉄鋼排水を直接に、あるいは少量の凝集剤を添加して強・弱磁性粒子を除去。	A, B	45)
	(b) 火力・原子力発電所系統水の処理	循環水あるいは一次、二次冷却水中のクラッドの直接ろ過。 高速増殖炉の冷却材（液体ナトリウム）中に発生するクラッドの除去。	A, B C	46) 47)
	(c) 廃水中の重金属処理	重金属をフェライト化処理したあと磁気分離、重金属の一括処理が可能であるが、この方法単独ではHgが除去できないことやスピネルフェライトに粗込まれなかった重金属の溶出が問題として残されている。 各種凝集法と磁気シード法を併用して重金属を含有する磁性沈殿を生成。	A C	48) 49) 50)
	(d) 用・廃水、河川水の処理	有機物、金属イオン、細菌類、ウィルス、色度、リン等の磁気シード法利用による除去、磁気凝集効果を活用することにより高速処理が可能。	C	51)
	(e) 地熱発電所排水の処理	磁性捕集剤添加による脱砒、脱シリカ、また熱水を発電に利用するための脱シリカ。	D	
	(f) 食品工業用水中の鉄分除去	直接ろ過。	C	
	(g) 流出油、エマルジョンの処理	液相中に100 A程度のマグネタイト等の強磁性粉末を安定に分散させた磁性流体を、必要に応じて界面活性剤とともに混合。1 μm 程度の微小油滴も分離可能。	C	52)
	(h) 濠、湖沼、海域等からのプランクトンの除去	マグネタイトと凝集剤として硫酸アルミニウムあるいは PAC を添加する磁気シード法を利用する。一般にイニシャルコストは安いがランニングコストは相対的に高くなる。	C	53) 54)
②空気浄化	(a) 電気炉、転炉、溶結炉排ガスの集塵	塩基性転炉のダスト処理では2.14 kOeで1 μm 程度の粒子を97%除去。気体では流速が速いので強磁性体粒子に限られる。	C	55) 56)
	(b) 吸入性ダスト（アスベスト繊維）の除去	10 μm 以下のアスベスト繊維の懸濁液（濃度25 μg/ml）を15kOe の磁場下で処理し90%の除去率を得る。	C	57)
③磁気選鉱	(a) 鉄鉱石の磁気選鉱、品位上昇	たとえば、低品位ヘマタイトの粗選、精選、高品位スペキュライト鉱（鏡鉄鉱）の精選、微細粒子を分離できる点が浮選によるよりも有利。	A	58)
	(b) 低品位マンガン鉱石（タングステン鉱の粗選）	石英・長石等と鉄マンガン重石の粗選、実収85%。	A	58) 59)
	(c) 金属アルミとアルミナの分離	印加磁場20kOe で非常に良好な分離。	A	
	(d) すず鉱石（Cassiterite）からの不純物（tourmaline）の除去	HGMSへの一回通過（H=17kOe, V=6cm/sec）で最高67%二回通過で81%の分離効率。	C	60)
	(e) モリブデン鉱からの銅の除去		C	61)

次ページへ続く

	(f) 希土類鉱石の品位上昇	各種希土類を含む鉱石（比磁化率 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ ）と他物質の分離。	C	62)
④窯業原料の品位上昇	(a) カオリン等陶土、珪砂中の不純物除去	湿式でHGMSあるいはHIHGMS処理を行い、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 FeS 等を除去。	A	63)
⑤汚泥処理再利用	(a) 有害物質などを含む汚泥処理	汚泥中の常磁性物質（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）と反磁性物質（ SiO_2 ）を効率90%以上で分離、常磁性物質（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ）相互間の分離も十分可能。	C	64)
	(b) 窯業原料水洗廃滓の精選	粘土の利用しうる部分を回収した残渣（廃棄物）から鉄、チタンの分離を行ない、板ガラス用珪砂の規格に合格する品位を有する産物を得る。このためには8.99kG以上の磁場が必要。	C	65)
	(c) ガラス原料の回収と再利用	CRTのガラス研磨によって生成される廃スラリーから鉄分を除去し、得られた産物をガラス原料として再利用。 500ton/hrのスラリーを処理し、乾重量8～15tonの汚泥を再利用。	B	66)
⑥資源採取	(a) 海水中からのウラン採取	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -含水酸化チタンの複合磁性ウラン吸着剤に海水を6時間以上接触させることにより、90%以上のウランを吸着、回収。 また Fe_3O_4 -含水酸化チタンを磁性分散剤として、HGMSによる分離を試み、99.9%以上のウランを分離、HGMSの所要電力は採取したウランの総出力電力の1%以下であるが、実用に供するには、海水と吸着剤との接触法等、種々の工学的諸問題が存在する。	C	67) 68)
	(a) 石炭、液化石炭の脱硫	常磁性あるいは弱い自発磁化をもつ無機硫黄及び灰分が対象であり、直接法では石炭を粉砕後、湿式あるいは乾式でHGMS処理を行う。種々の方法が開発中であり、経済性や石炭の種類による相違など、克服しなければならない問題が残されている。 無機硫黄、灰分の磁化率を高める方法としては、石炭の熱処理、超音波照射、鉄カルボニルの利用のほか液体窒素中での分離が考えられており、とくにこの液体窒素の利用については、石炭の低温粉体化や低温域で磁化が高まるフィルター（希土類をふくむ）の利用といった観点からの検討が進められている。また湿式法では石炭の分散化が容易で乾燥が不要であることから媒体としてメタノールや燃料油を用いることを検討。	C D	69) 70) 71)
	(b) 原油中の鉄分（金属）の除去	精製時の触媒への影響を少なくする。	D	
⑧有用物回収	(a) 有価金属の回収	磁性流体を用いた磁気比重分離法により、廃棄自動車等の粗大廃棄物から銅、アルミニウム、亜鉛などの非磁性金属を分別回収。	B	72)
⑨その他	(a) 血液中からの赤血球の分離		C	73)
	(b) Ni触媒の回収		C	

ランクA：実用化されているもの C：研究中有望であるもの
 B：実用化されつつあるもの D：検討中のもの

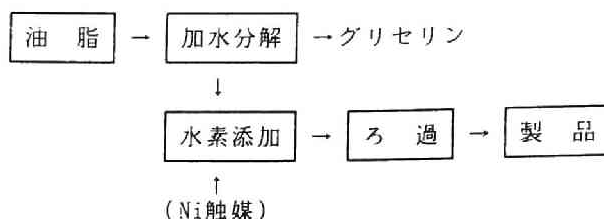


図 1-17 脂肪酸の製造工程¹⁴⁾

1-4-3 水処理への応用

本論文が主題とする水処理に対して高勾配磁気分離法を適用する場合、対象物質の磁気的性状に応じて直接分離、あるいは前処理方法併用による間接分離が行われる。以下では具体例について説明を加える。

(1) 直接分離を行うもの

(a) 鉄鋼廃水の処理

鉄鋼廃水中には強磁性の酸化鉄を主体としたSSが多く含まれているため、直接ろ過が可能であり、現在すでに実プラントが稼動して好成績を収めている。表 1-5 に高勾配磁気分離法による鉄鋼廃水の処理例を示す。図 1-18の対応するSSの磁化特性をみると、SSの磁化が大きい、すなわち強磁性粒子を多く含む廃水ほど高除去率が得られており、印加磁場も3kOe程度で十分である。

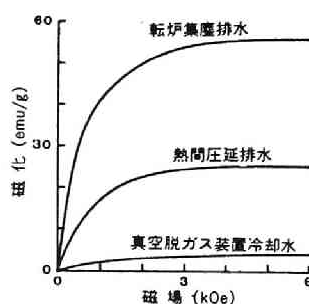


図 1-18 SSの磁化特性⁷⁴⁾

表 1-5 鉄鋼廃水の処理例⁷⁴⁾

	乾炉集塵廃水	熱間圧延廃水	電解7%削脂液	真空脱ガス装置冷却水	
原水SS (mg/l)	200	150	1200	70	
ろ過水SS (mg/l)	15	25	19		
除去率 (%)	92.5	83	98	60	81
処理量 (m ³ /hr)	20	1100	—		
ろ過速度 (m/hr)	200	600	400	200	200
ろ過時間 (min)	30	20	—		
印加磁場 (kOe)	3	3	1<	3	6
設置面積 (m ²)	4.5	40	—		
電磁石電力 (kw)	5	24	—		
	SS径数μm以下、強磁性粒子を多く含む	SS粒径最大50μmまで広く分布	温度90℃ pH 12 α-Feを90%含有	強磁性粒子5～10% 酸化マンガン40～60% その他Si, Al等を含む	
				高分子凝集剤を0.1ppm添加	

真空脱ガス装置冷却水のように、強磁性粒子が 5～10%と少ない場合には、さらに印加磁場を高める必要があるが、0.1 mg/l程度の高分子凝集剤を添加することにより、処理性が大きく改善されている。こういった高分子凝集剤の有効性は他の報告^{7,5)}にもみられるが、硫酸アルミニウム ($Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) の使用はあまり有効でないとされている。

また最近、冷延クーラント中の鉄分を、ロールマーク等を防止し製品の品質向上を図る目的で高勾配磁気分離法により除去し、クーラント液を循環利用することが試みられている。クーラント液は 5%程度の油分をふくみ、この油分のコスト (300～400 円/ℓ) が高いことから処理時に系外に持出される油分をできるだけ少なくすることと、系内の鉄分を 300 mg/l以下にすることが処理のポイントであり、

高勾配磁気分離法と従来のディスクフィルターとを比較すると、油分持出し量は約1/2に減少するとされている。高勾配磁気分離法を用いる運転方法の例を図 1-19に、鉱油ベースの場合の処理結果を表 1-6 に示す。30分間の処理ではそれほどFe除去率の低下はみられていない。また図 1-20に示すように、長時間の運転 (350サイクル、127 時間) についても、除去率の低下及び圧損の大幅な上昇は生じていない。

(b) 火力、原子力発電所系統水の処理

火力・原子力発電所においては、プラント

20～30分毎に逆洗

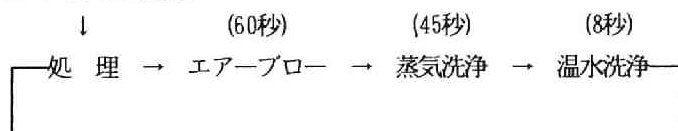


図 1-19 冷延クーラント処理におけるHGMS運転方法の例¹⁴⁾

表 1-6 クーラントのHGMS処理 (鉱油ベース) ¹⁴⁾

	ろ過初期	15分後	30分後	平均
原液 Fe濃度 (mg/l)	355	358	348	353.7
処理液Fe濃度 (mg/l)	156	175	181	170.7
Fe除去率 (%)	56.1	51.1	48.0	51.7

V=350m/hr, H=3kOe

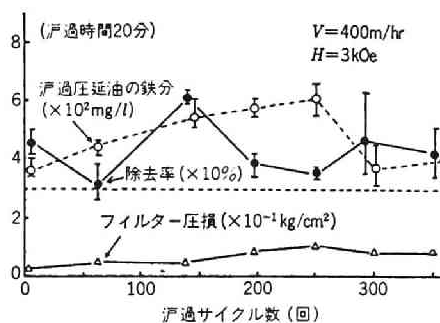


図 1-20 クーラント処理におけるろ過サイクル数と除去率¹⁴⁾

を構成する機器および配管からクラッドと称する腐食物質が発生する。このクラッドは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 等の強磁性物質や $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ のほかCu、Ni等からなり、ボイラーチューブ内に沈着すると伝熱効率を悪くするなどプラント稼動率を低下させる。さらに原子力発電所において一次冷却系に混入するクラッドについては、炉心を通過する際中性子によって $^{58}\text{Fe}(\text{n}, \gamma)^{59}\text{Fe}$ 、 $^{54}\text{Fe}(\text{n}, \text{p})^{54}\text{Mn}$ 、 $^{59}\text{Co}(\text{n}, \gamma)^{60}\text{Co}$ 等の放射化が行われ、これらが炉内や循環系統に蓄積することにより空間線量率が増加する。したがって、クラッド除去はプラント稼動率を高めるだけでなく、原子炉近傍の放射能を低減することからも重要な意味をもつ。

原子力発電所においては図 1-21に示すA～Eの位置への高勾配磁気分離法の適用が計画され、既にアメリカで十数カ所、日本でも数カ所のパイロットプラント試験が行われるなど実用化にむけて検討が進められている。ここで BWR型プラントにおいては復水系への設置により56%のクラッドが除去され、フィルターの改良により除去率はさらに上昇すると報告されているほか、ヒータドレン系に設置した場合は、表 1-7 に示すように各

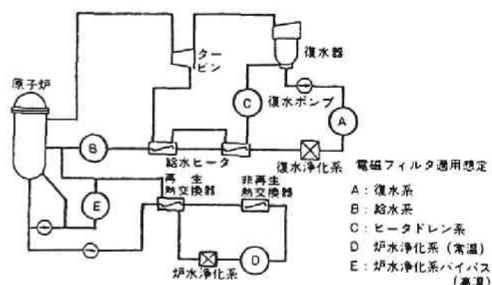


図 1-21 BWRプラントへの電磁フィルター適用想定位置⁷⁶⁾

種形態の鉄が良好に処理されている。PWR型プラントについても最近、二次循環系への高勾配磁気分離法の導入が試験され、装置的な検討がなされている⁷⁸⁾。また高速増殖炉の冷却材（液体ナトリウム）中に発生するクラッドの除去⁴⁷⁾についても試験されており、これは当初クラッドの組成を分析把握することが目的であったが、高勾配磁気分離法のクラッド除去性能の高さが報告されている。高勾配磁気分離法はこのような高温中においても十分活用しうる大きな利点の一つであるといえる。

(2) 前処理方法併用によるもの

非磁性物質（非磁性SSや溶解性重金属など）については、それらを適当な磁性捕捉剤を用いて捕捉することにより磁氣的に分離、除去することが可能になる。溶解性重金属の場

表 1-7 鉄の除去効率(BWR)⁷⁷⁾

鉄の形態	除去効率
Fe_3O_4	99%以上
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	85%
$\gamma\text{-FeOOH}$	80%
un-known Fe	70%

$$H_0=3\text{kOe}, V_0=600\text{m/h}$$

合はフェライト化により強磁性体に変換したあと分離することもできる。フェライト法は重金属イオンをスピネルフェライトの結晶として沈殿させる方法であり、本論文の第5章において高勾配磁気分離法を組み合わせた重金属処理法について検討を加える。また、磁性捕捉剤の利用では、非磁性物質に強磁性粒子（例えばマグネタイト（ Fe_3O_4 ））を添加する磁気シード法とよぶ前処理を施し、生成した磁性沈殿を磁氣的に分離する。この磁気シード法－高勾配磁気分離法による廃水処理法については第6章で詳述する。

(a) フェライト法の利用

フェライト法により研究所廃水を処理した例を表 1-8 に示す。いずれの重金属も非常によく除去されており、良好に生成された汚泥は磁気分離のあと有効再利用が可能である。ただし、水銀については加熱による飛散のために低濃度になると考えられるため、現在では予め還元気化後、トラップして除去する方法がとられる。

(b) 磁気シード法の利用

磁気シード法－高勾配磁気分離法による非磁性物質の処理についてはそれほど多くの例があるわけではないが、表 1-9 に示すように、河川水や下水を処理した場合について微細粒子を含むSS、バクテリア等がよく除去されウイルスについても除去可能であることが報告されている。また、オーストラリアにおいてはコロイド物質に由来する色度と濁度を除去する上水処理⁸¹⁾が行われ、プラ

表 1-8 フェライト法による研究所廃水処理例⁷⁹⁾

金 属	濃 度	
	流入水 (mg/l)	流出水 (mg/l)
Hg	7.4	0.001
Cd	240	0.008
Cu	10	0.01
Zn	18	0.016
Cr	10	0.01>
Ni	1000	0.2
Mn	12	0.007
Fe	600	0.06
Bi	240	0.1
Pb	475	0.01

表 1-9 高勾配磁気分離法による非磁性物質の処理例^{6) 80)}

項 目	Charles River 河川水						Peer Island 下水			合流式下水 ⁴⁰⁾	生下水 ⁴⁰⁾
	表 面 水			河 底 水			Peer Island 下水			越流水	
	処理前	処理後	除去率 (%)	処理前	処理後	除去率 (%)	処理前	処理後	除去率 (%)	除去率 (%)	除去率 (%)
大腸菌 (個/100 ml)	16,000	0	100	16,000	300	98	2.8×10^6	18,000	99	98	—
濁度 (JTU units)	20	2	90	1,700	1	100	50	3	94	92	87
色度 (color units)	105	3	97	3,700	1	100	150	20	87	86	81
SS (mg/l)	7	5	29	690	5	99	45	9	80	—	—
溶解性物質	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94	90

表 1-10 HGMSによる優先種植物プランクトンの除去⁵⁴⁾

採水 時期	生 物 種	生物数 (n/ml)		除去率 (%)
		原水	処理水	
6月	Aphanizomenon flas-aquae	38,000	10,000	74
	Microcystis aeruginosa	10,000	3,000	70
7月	Oscillatoria limosa	17,000	670	96
	Anabena sp	15,000	360	94
	Microcystis aeruginosa	14,000	2,800	80
8月	Aphanizomenon flos-aquae	620,000	860	100
	Microcystis aeruginosa	23,000	220	99
9月	Microcystis aeruginosa	170,000	4,000	38

V = 50~100m/hr, Fe₃O₄ = 50~200mg/l, 硫酸ばん土 40~140mg/l
高分子凝集剤 0.4 ~1.1mg/l

ント化が進んでいる。最近では、皇居外苑濠において藻類除去試験が行われ、表 1-10に示すような結果が得られている。同報告によると高勾配磁気分離処理は、同時に検討された緩速砂ろ過法と比較しても藻類の除去効果は相当優れており、建設費が安く、用地面積が少なくすむが、維持管理費は相対的に高くなると結論づけられている。また赤潮処理についてもホルネリアを対象に、pH 9.3, PAC 100 mg/l, マグネタイト100mg/l、印加磁場 4×10A/m (5kOe)、流速1.8 cm/secの条件下でほぼ100 %の除去率が得られている⁵³⁾。実用的には大型船舶上での処理が考えられているが、膨大な量の水を処理する必要がある、コスト面の問題もあることから今のところ試験段階にとどまっている。

通常の磁気シード法では、対象水に強磁性体と必要に応じて少量の凝集剤を添加するが、さらに粘土鉱物を添加するとオルトリン酸イオンが除去され、表 1-11に示すように比較的低濃度の場合は76%以上が除去されている。このように磁気シード法は溶解性物質についても適用可能であり、BOD, CODについても70~90 %の除去率が期待できるとしている報告⁸⁰⁾もあるが、溶解性有機物が

表 1-11 磁気分離による磷酸塩の除去⁶⁾

試料中の磷酸塩 (mg/l P)	除去された磷酸塩 (mg/l P)	除去率 (%)
0.1	0.09	90
0.25	0.22	88
2.0	1.90	95
4.0	3.4	85
5.25	4.0	76

H : 1 kOe, 添加物 : マグネタイト 1000mg/l
硫酸ばん土 100mg/l
モンモリロナイト 45mg/l

どの程度除去されたかは不明であり、溶解性物質についての検討は進んでいない。

1-5 本研究の目的と概要

本研究は、高勾配磁気分離法の水処理への適用に関して理論、応用の両面から検討を加え、磁性物質だけでなく非磁性物質をも対象とした同法を用いる高効率の水処理方法の開発とその基礎を確立することを目的としている。

本論文は大別して、1. 高勾配磁気分離法における粒子捕集に関する理論的研究（基礎） 2. 高勾配磁気分離法を用いる各種汚濁物質の処理（応用）、の2つの部分から構成されている。すなわち第2～7章のうちの第2～4章では、高勾配磁気分離法における磁性粒子の捕集効率と飽和捕集量予測に関する理論的な検討を行っている。ただし、第4-3節の内容は磁性物質を含有する廃水の処理にも資する内容となっている。また第5～7章では、高勾配磁気分離法の水処理への適用の応用研究として、特に非磁性物質を対象として、その前処理方法と高勾配磁気分離法による水処理方法の開発について実験的に検討を加えている。

以下に各章で取り上げた内容の概要を示す。

第2章では、各種流れ場を用いる単一磁性線に関する粒子軌跡理論と粒子挙動の観察結果との比較より、高勾配磁気分離法における初期粒子捕集効率への同理論の適用の妥当性を明らかにしようとした。また、磁性線上への粒子の初期堆積断面積の経時変化より初期粒子捕集効率をもとめることを試み、粒子軌跡理論から得た値との比較、検討を行った。この際、粒子堆積部の粒子占有率の実測を行ったが、従来これを実測して解析に利用した例は見あたらない。

第3章では磁性線上への磁性粒子の堆積過程を明らかにし、その飽和捕集量予測方法の基礎を確立するために、前章で取扱った粒子軌跡理論及び力のつりあいモデルの適用について考究した。上記課題に対して粒子軌跡理論を適用した例はほとんどないが、本研究ではこれにより粒子堆積過程の把握に努めようとした。また力のつりあいモデルの適用では、磁場と流れ及び磁性細線が互いに直交する比較的取扱いにくい系における粒子飽和捕集量予測について、簡易予測方法の提案など工学的に有用な予測方法について検討を加えた。

第4章では、磁気フィルターによる初期及び粒子堆積進行中の粒子捕集効率について、配列磁性線に関する粒子軌跡理論及びろ過理論による解析と、粒子挙動の観察や粒子のフィルターへの捕集などに関する実験とにより検討を加えた。上記の二つの理論はそれぞれ、粒子の挙動あるいはフィルター性能をミクロな立場あるいはマクロな立場から説明しようとするものであるが、本研究では両者の解析結果を結びつける努力も行った。

第5章では、高勾配磁気分離法による水処理の対象物質を非磁性物質にも拡大するための一環として、溶解性重金属のフェライト法－高勾配磁気分離法による処理について検討を行った。本研究ではカドミウム水溶液を例に取り、フェライト生成条件と生成フェライトの安定性、低磁化粒子を含む生成フェライトの分離に対する高勾配磁気分離法の適用性とその限界等について明らかにしようとした。

第6章では、粒子状あるいは溶解性の非磁性物質を対象として、必要に応じて各種凝集法を併用しながら、磁気シード法－高勾配磁気分離法による処理法を確立しようとした。本研究ではとくに、磁性沈殿の生成とその条件、生成磁性沈殿の高勾配磁気分離特性を明らかにすることに留意し、得られた知見を基礎として同法による実廃水処理を試みた。磁気シード法を用いる従来の水処理では、強磁性体とごく少量の凝集剤を用いて磁性沈殿を作成するのが通常であったが、ここではさらに凝集操作を併用して溶解性物質の除去を行う方法を提案しており、これが本章における研究の大きな特徴となっている。

第7章では、磁気シード法－高勾配磁気分離法による水処理の基礎として、磁性沈殿の生成機構ならびに磁性沈殿の磁性線上への捕集・堆積過程とその影響因子を明らかにしようとした。また、添加した強磁性体や一部の凝集剤の生成磁性沈殿からの回収方法とその条件についても検討を加えた。

第8章では、以上の各章で得られた成果を要約するとともに、今後の課題について記述した。

[第1章の参考文献]

- 1) J.A. Oberteuffer : High Gradient Magnetic Separation, IEEE Trans. Magn., MAG-9 (3), 303 (1973).
- 2) J.G. Bednorz and K.A. Muller : Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, Z. Phys. B64, 189 (1986).
- 3) 福山秀敏 : 超電導シンポジウム ; 日本物理学会とアメリカ物理学会, 日本物理学会誌, 42 (6), 564 (1987).
- 4) E. Goto, H.H. Kolm, and K.W. Ford : Search for Ferromagnetically Trapped Magnetic Monopoles of Cosmic-Ray Origin, Physical Review, 132 (1), 387 (1953).
- 5) F.J. Friedlaender, M. Takayasu, T. Nakano, and W.H. McNeese : Diamagnetic Capture in Single Wire HGMS, IEEE Trans. Magn. MAG-15 (6), 1526 (1979).
- 6) C.d. Latour : Magnetic Separation in Water Pollution Control, IEEE Trans. Magn. MAG-9 (3), 314 (1973).

- 7) J.A. Oberteuffer : Magnetic Separation: A review of Principles, Devices, and Applications, IEEE Trans. Magn. MAG-10 (2), 223 (1974).
- 8) 太田恵造：磁気工学の基礎Ⅰ－磁気の物理－，共立全書 (1973)。
- 9) M. Takayasu, E. Maxwell, and D.R. Kelland : Continuous Selective HGMS in the Repulsive Force Mode, IEEE Trans. Magn. MAG-20 (5), 1186 (1984).
- 10) 岡本祥一：磁気利用の汚染除去，固体物理，9 (10)，565 (1974)。
- 11) 寺島泰，尾崎博明，内野和博：高勾配磁気分離 (HGMS) とその下・廃水処理への応用について，水処理技術，22 (6)，475 (1981)。
- 12) 小原健司，小山建一，小室和男，大西利只：超電導高勾配磁気分離に用いる非晶質合金フィルタの微粒子捕獲理論と実験，電気学会論文誌B，102 (6)，339 (1982)。
- 13) 遠藤茂寿，山口賢治，岡本祥一：海綿状金属の磁気ろ過性能，化学工学論文集，5 (1)，34 (1979)。
- 14) 寺島泰，尾崎博明：高勾配磁気分離法，ケミカル・エンジニアリング，31 (6)，438 (1986)。
- 15) たとえば，金岡千嘉男：エアロゾル粒子の挙動と捕集に関する研究，京都大学学位論文 (1973)。
- 16) たとえば，葭村雄二：粒子充填層による清澄ろ過に関する研究，京都大学学位論文，(1980)。
- 17) 寺島泰，尾崎博明：清澄ろ過の初期捕集効率予測に関する検討，京都大学環境衛生工学研究会第5回シンポジウム講演論文集，289 (1983)。
- 18) J.H.P. Watson : Magnetic Filtration, J. Appl. Phys., 44 (9), 4209 (1973).
- 19) G. Zebel : Deposition of Aerosol Flowing Past a Cylindrical Fiber in a Uniform Electric Field, J. Colloid Sci., 20, 522 (1965).
- 20) J.H.P. Watson : Theory of Capture of Particles in Magnetic High-Intensity Filters, IEEE Trans. Magn. MAG-11 (5), 1597 (1975).
- 21) F.E. Luborsky and B.J. Drummond : High Gradient Magnetic Separation; Theory Versus Experiment, IEEE Trans. Magn. MAG-11 (6), 1696 (1975).
- 22) C. Cowen, F.J. Friedlaender, and R. Jaluria : Single Wire Model of High Gradient Magnetic Separation Process I, IEEE Trans. Magn. MAG-12 (5), 466 (1976).
- 23) D.L. Cummings, D.A. Himmelblau, J.A. Oberteuffer and G.J. Powers : Capture of Small Paramagnetic Particles by Magnetic Forces from Low Speed Fluid Flows, AIChE J. 22 (3), 569 (1976).
- 24) D.L. Cummings, D.C. Prieve and G.J. Powers : The Motion of Small Paramagnetic Particles in a High Gradient Magnetic Separator, IEEE Trans. Magn. MAG-12 (5), 471 (1976).
- 25) R.R. Birrs, R. Gerber, and M.R. Parker : Theory and Design of Axially Ordered Filters for High intensity Magnetic Separation, IEEE Trans. Magn.

MAG-12 (6). 892 (1976).

- 26) S. Uchiyama, S. Kondo, M. Takayasu, and I. Eguchi : Performance of Parallel Stream Type Magnetic Filter for HGMS, IEEE Trans. Magn. MAG-12 (6), 895 (1976).
- 27) R.P. Treat, W.F. Lawson, and J.L. Johnson : Observation of Particle Trajectories near a Magnetized Fiber, J. Appl. Phys. 50 (5), 3596 (1979).
- 28) H. Schewe, M. Takayasu, and F.J. Friedlaender : Observation of Particle Trajectories in a HGMS Single Wire System, IEEE Trans. Magn. MAG-16 (1), 149 (1980).
- 29) F. Paul, D. Melville and S. Roath : Transverse Particle Trajectories in High-Gradient Magnetic Separation, IEEE Trans. Magn. MAG-18 (6), 1517 (1982).
- 30) 小田哲治, 中谷元 : 大勾配磁界における磁性粒子の挙動観測, 昭和53年電気四学会連合大会講演論文集[2] #50, 2-33 (1978).
- 31) W.H. Simons and R.P. Treat : Preliminary Results on Particle Trajectories in a Lattice of Magnetized Fibers in High Gradient Magnetic Separation, Int. Conf. Ind. Appl. Mag. Sep., 145 (1979).
- 32) K. Hayashi and S. Uchiyama : On Particle Trajectory and Capture Efficiency around Many Wires, IEEE Trans. Magn. MAG-16 (5), 827 (1980).
- 33) H. Greiner, G. Regar, and H. Hoffmann : The (Comparative) Performance of HGMS-Filters with a Strictly Ordered Wire Matrix in the Axial and Transvers Configuration, IEEE Trans. Magn. MAG-20 (5), 1171 (1984).
- 34) W.F. Lawson and R.P. Treat : Particle Trajectory Observations in Dry HGMS, IEEE Trans. Magn. MAG-18 (6), 1668 (1982).
- 35) J.E. Nasset and J. Finch : A Static Model of High Gradient Magnetic Separation Based on Forces within the Fluid Boundary Layer, Int. Conf. Ind. Appl. Magn. Sep., 188 (1979).
- 36) F.J. Friedlaender, M. Takayasu, J.B. Rettig, and C.P. Kentzer : Particle Flow and Collection Process in Single Wire HGMS Studies, IEEE Trans. Magn. MAG-14 (6), 1158 (1978).
- 37) P.C. Wankat, J.Y. Hwang, D. Beckemeyer, and F.J. Friedlaender : Removal of Paramagnetic Particles from Single Wire HGMS, IEEE Trans. Magn. MAG-20 (5), 1177 (1984).
- 38) J.P. Glew, M.K. Wong, M.R. Parker, and R.R. Birss : Single-wire Buildup of Diamagnetic Particles at Low Reynolds Number, IEEE Trans. Magn. MAG-18 (6), 1656 (1982).
- 39) Bi-Jun-Guo, T.J. Sheerer, M. Takayasu, and F.J. Friedlaender : The Decomposition of Material on Millimeter-Sized Single Spheres in the Transvers Configuration of HGMS, IEEE Trans. Magn. MAG-19 (1), 32 (1983).

- 40) J.H.P. Watson : Approximate Solutions of the Magnetic Separator Equations, IEEE Trans. Magn. MAG-14 (4), 240 (1978).
- 41) I.Y. Akoto : Mathematical Modelling of High Gradient Magnetic Separation Devices, IEEE Trans. Magn. MAG-13 (5), 1486 (1977).
- 42) H.K. Collan, M. Kokkala, A. Ritvos, Veijo Pohjola, and Veikko Pohjola : Rapid Evaluation of Magnetic Filter Performance : IEEE Trans. Magn. MAG-13 (5), 1480 (1977).
- 43) H.K. Collan, J. Jantunen, M. Kokkala, and A. Ritvos : Inversion of the Breakthrough Curve of A High Gradient Magnetic Filter, Int. Conf. Ind. Appl. Mag. Sep., 175 (1979).
- 44) 寺島泰, 尾崎博明 : 高勾配磁気分離法の応用, 化学工学協会関西支部講演討論会” 固液分離技術をめぐる最近のトピックス”, 5 (1983).
- 45) 篠田猛, 滝野和彦 : 高勾配磁気フィルタによる製鉄所廃水処理, 化学工学, 45 (4), 240 (1981).
- 46) 菅原富男, 市川修一, 矢野純一 : 高勾配電磁フィルタによる水処理, 化学工学, 45 (4), 235 (1981).
- 47) 大同特殊鋼 (株) : 高勾配電磁フィルター, 電気製鋼, 49 (2), 126 (1978).
- 48) T. Okuda, T. Sugano, and T. Tsuji : Removal of Heavy Metals from Wastewater by Ferrite Co-Precipitation, Filtration & Separation, Sept-Oct, 472 (1975).
- 49) 内野和博, 尾崎博明, 寺島泰, 清水俊昭 : フェライト法／高勾配磁気分離による重金属廃水処理, 用水と廃水, 24 (5), 549 (1982).
- 50) Y. Terashima, H. Ozaki, and M. Sekine : Removal of Dissolved Heavy Metals by Chemical Coagulation, Magnetic Seeding and High Gradient Magnetic Filtration, Water Reseach, 20 (5), 537 (1986).
- 51) たとえば、嶋田和夫, 鹿島啓正, 中村和夫 : マグシードプロセスによる下水処理, 理研シンポジウム [化学プロセスへの磁気分離の応用] 講演要旨集, 57 (1979).
- 52) 下飯坂潤三, 鴻巣彬, 力石元, 林雄三, 山内隆夫 : 磁性流体による含水油スラッジの処理, 日本鉱業会研究業績発表講演会講演要旨集, #3408, 371 (1978).
- 53) S. Kurinobu and S. Uchiyama : Recovery of Plankton from Red Tide by HGMS, IEEE Trans. Magn. MAG-18 (6), 1526 (1982).
- 54) 金子光美 : 高勾配磁気分離法－藻類を多量に含む水への適用－, 造水技術, 8 (3), 49 (1982).
- 55) C.H. Gooding, T.W. Sigmon, L.K. Monteith, and D.C. Drechsel : Application and Modeling of High Gradient Magnetic Filtration in a Particulate / Gas System, : IEEE Trans. Magn. MAG-14 (5), 407 (1978).
- 56) 吉川障, 阪田総一郎, 磁気フィルターによる空气中微粒子の除去－流れと平行に磁性繊維が配列された場合, 化学工学論文集, 4 (5), 452 (1978).
- 57) V. Timbrell : Magnetic Separation of Respirable Asbestos Fibres, Filtration

- & Separation, May/June, 241 (1977).
- 58) 堀田祐邦, 俣川恭輔: 高勾配磁気選別機の 2~3 の適用例について, 理研シンポジウム [化学プロセスへの磁気分離の応用] 講演要旨集, 68 (1979).
 - 59) 堀田祐邦, 俣川恭輔, 中田三郎: 高勾配磁気分離法の鉱物処理への応用拡大, 日本応用磁気学会磁気分離グループ第 1 回研究会資料, (1980).
 - 60) M.E. Arellano and G.Z. Zambrana : High Gradient Magnetic Separation Applied to Tin Minerals, IEEE Trans. Magn. MAG-14 (5), 488 (1978).
 - 61) R.R. Birrs and M.R. Parker : High Intensity Magnetic Separation, Progress in Filtration and Separation 2 (Ed. by R.J. Wakeman, Elsevier Scientific Publishing Company), 286 (1981).
 - 62) 内山晋, 熊沢正幸, 林憲一: 並流型大勾配磁気フィルタの性能と選鉱への応用, 第 18 回選鉱研究懇談会~微粒子処理に関するシンポジウム~講演資料 (1981).
 - 63) J.H.P. Watson and D. Hocking : The Beneficiation of Clay Using a Superconducting Magnetic Separator, IEEE Trans. Magn. MAG-11 (5), 1588 (1975).
 - 64) Y. Yanagisawa, T. Hasuda and J. Iwasaki : Fine Treatment of Industrial Sludges by High Gradient Magnetic Separation, IEEE Trans. Magn. MAG-17 (6), 3317 (1981).
 - 65) 蓮田哲彦, 柳澤之彦, 岩崎潤二: 高勾配磁力選別法による窯業原料水洗廃滓の精選, 浮選, 28 (1), 18 (1981).
 - 66) Y. Kenmoku and S. Sakata : HGMS Technique Application to Environment Improvement Resulting from Material Recycling System (I) -Recovery and Recycling of Glass Grinding Sludge-, IEEE Trans. Magn. MAG-20 (5), 1198 (1984).
 - 67) 岡本祥一, 安福克敏, 高橋保夫, 山口賢治: 磁性捕捉剤の開発、その海水中ウラン採取への応用, 理研シンポジウム [化学プロセスへの磁気分離の応用] 講演要旨集, 19 (1979)
 - 68) 藤田一紀, 中島史登: 磁気分離を用いる海水からのウラン採取, 化学工学, 45 (4), 247 (1981).
 - 69) 鰐崎有, 安河内昂: 磁気分離による石炭の脱硫, 化学工学, 45, (4), 252 (1981).
 - 70) 小田哲治, 高橋正, 高市和明, 増田閃一: 乾式流動型大勾配磁気分離法による微粉炭の品位向上-炭種依存性-, 日本応用磁気学会誌, 11 (2), 433 (1987).
 - 71) R.R. Birrs and M.R. Parker : High Intensity Magnetic Separation, Progress in Filtration and Separation 2 (Ed. by R.J. Wakeman, Elsevier Scientific Publishing Company), 285 (1981).
 - 72) 野北舜介, 池口隆, 村守清, 風間三郎, 境弘夫: 磁性流体を用いた有価金属回収装置, 日立評論, 59 (4), 313 (1977).
 - 73) D. Melville, F. Paul, and S. Roath : High Gradient Magnetic Separation of Red Cells from Whole Blood, IEEE Trans. Magn. MAG-11 (6), 1701 (1975).

- 74) 矢野純一：排水処理への応用，日本応用磁気学会第14回研究会資料，29 (1980)。
- 75) 滝野和彦，松野正一，藤田洋一：高勾配磁気フィルタとその応用，工業用水，No. 227，54 (1977)。
- 76) 南省次，江口勇：高勾配電磁フィルターの原子力発電所への応用，日本応用磁気学会磁気分離グループ第一回研究会資料，(1980)。
- 77) S. Minami, T. Sugawara, and I. Eguti : Application Studies of HGMS for Nuclear Power Plant, Digest of the Intermag. Conf. 36-2 (1981)。
- 78) G. Rupp : Secondary-Loop Water Purification at a Pressurized-Water Reactor by a Mesh-Type High-Gradient Magnetic Test Separator, IEEE Trans. Magn. MAG-20 (5), 1192 (1984)。
- 79) 武井宏，神崎忠雄，玉浦裕，桂敬：水溶液からのフェライトの生成(4) Cr(Ⅲ)-Fe(Ⅱ)系の酸化，日本化学会第33回秋季年会講演予稿集Ⅲ #特3C22，926 (1978)。
- 80) D. Allen, B. Arbidson, J. Oberteuffer, and R. Sargent : SALA-HGMS Magnetic Filters for the Treatment of Combined Sewer Overflow, Proc. 3rd Natl. Conf. Complete Water Reuse, 239 (1976)。
- 81) N.J. Anderson, B.A. Bolto, N.V. Blesing, L.O. Kolaric, A.J. Priestley, and W.C.G. Raper : Colour and Turbidity Removal with Reusable Magnetite Particles-VI. pilotplant Operation, Water Research, 17 (10), 1235 (1983)。
- 82) G. Bitton, R. Mitchell, C.d. Latour, and E. Maxwell : Phosphate Removal by Magnetic Filtration, Water Research, 8 (2), 107 (1974)。

基 礎 編

(第 2 ～ 4 章)

第2章 単一磁性線による磁性粒子の初期捕集に関する研究

2-1 緒言

高勾配磁気分離法の装置設計、運転操作法を確立するための基礎的な検討項目としては、初期及び磁性粒子捕集が進行中のフィルター（磁性線）における粒子捕集効率と飽和捕集量の予測をあげることができる。本章ではまず、高勾配磁気分離法における磁性粒子捕集効率を予測する基礎として、単一磁性線への磁性粒子初期捕集効率について、粒子軌跡理論による解析、及びカメラ、ビデオシステムを用いる視覚的方法による検証実験の両面から検討を加える。

第2-2節では高勾配磁気分離法に適用する粒子軌跡理論について概説し、同理論を用いて磁性粒子挙動の把握に努めるとともに、とくに流れ場表現に注目しながら初期粒子捕集効率の予測方法について考究する。第2-3節では、初期捕集効率を実験的にもとめる方法の一つとして、磁性線上への磁性粒子の初期堆積断面積の経時変化（観察結果）から初期粒子捕集効率をもとめる方法を示し、得られた結果と前節の粒子軌跡理論による計算値とを比較する。この方法は間接的に粒子の初期捕集効率を求める方法であるが、第2-4節ではビデオカメラにより粒子軌跡を直接に観察し、それより粒子の初期捕集効率をもとめることを試み、粒子軌跡理論による結果と比較、検討を行う。第2-5節は本章で得られた結果の要約である。

2-2 粒子軌跡理論の概要と初期捕集効率

2-2-1 概説

粒子軌跡理論は実験パラメータを介さずに粒子運動を数式により表現するものであり、粒子挙動の把握や粒子の捕集体への捕獲の機構を明らかにするための有用な解析手段である。本節では、各種磁性粒子（常磁性、強磁性、寄生強磁性）の粒子軌跡計算法を示すとともに、磁性線近傍における磁性粒子の挙動及びそれと系を支配しているパラメータとの関連、粒子初期捕集効率予測方法などについて同計算法を用いて検討する。高勾配磁気分離法では上記計算において流れ場としてポテンシャル流が無条件に多用されるが、流れの遷移領域 ($1 < Re < 10$) 下で操作されることも多いため問題が残されている。したがって、本節では流れ場表現にも留意しながら上記の検討を行うこととする。

2-2-2 磁性粒子に作用する力

単一の強磁性細線近傍において磁性粒子に作用するおもな力としては、磁気力 (F_M)、流

体抵抗力 (F_D) のほか、重力 (F_G)、慣性力 (F_I) をあげることができる。この時の粒子の運動方程式は、

$$\vec{F}_M + \vec{F}_D + \vec{F}_G + \vec{F}_I = \vec{0} \quad (2-1)$$

で表わされる。作用力としてはこのほかにも界面化学的な力（電気二重層、Van der Waals 力）をあげることができ、清澄ろ過では重要であることを著者らも確認している¹⁾が、高勾配磁気分離法においては磁気力が卓越するためここでは取り上げないこととした。以下では (2-1) 式中の各力について具体的に表示する。

(1) 磁気力

(a) 常磁性粒子

図 2-1 のように強磁性細線の中心を原点とし、細線方向が z 軸、印加磁場の方向が x 軸となるようにとった座標系において、磁場中の強磁性細線近傍にある常磁性粒子に作用する磁気力は以下のようにもとめることができる。なお粒子は球形でその径は十分に小さいものとする。

磁気ポテンシャル U はラプラス方程式 $\nabla^2 U = 0$ を満足することから、 $U = U(r, \theta)$ とすると次式が成立する。（以下、単位系は MKSA-EH 対応で表示することとする。）

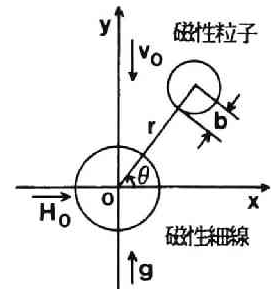


図 2-1 座標系

$$\nabla^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + (1/r) \frac{\partial U}{\partial r} + (1/r^2) \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} = 0 \quad (2-2)$$

$$\left(\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \vec{i}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{i}_\theta, \quad \vec{i}_r, \vec{i}_\theta : r, \theta \text{ 方向単位ベクトル} \right)$$

上式を変数分離法で解くと次式が得られる。

$$U(r, \theta) = (C_1 r^k + C_2 r^{-k}) (C_3 \cos k' \theta + C_4 \sin k' \theta) \quad (2-3)$$

($k' > 0, C_1 \sim C_4$; 定数)

強磁性細線の内部及び外部のポテンシャルはいずれも (2-3) 式で表現できるので、これを U_{in} , U_{out} と書き、印加磁場を H_0 とすると、

$$\begin{aligned} -\partial U_{out} / \partial r &= H_0 \cos \theta \\ - (1/r) (\partial U_{in} / \partial \theta) &= -H_0 \cos \theta \quad (r \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (2-4)$$

を満足する。また U_{in} については $r \rightarrow 0$ で有限値をとり、 $0 < r < a$, $\theta = \pi/2$ では

$U_{in}=0$ とすると、 U_{in} 、 U_{out} は次式で表わされる。

$$U_{in} = C_5 r \cos \theta \quad (C_5 ; \text{定数}) \quad (2-5)$$

$$U_{out} = -H_0 r \cos \theta + (C_6/r) \cos \theta \quad (C_6 ; \text{定数}) \quad (2-6)$$

さらに円柱表面 ($r=a$) における境界条件は次のように与えられる。

$$-\mu (\partial U_{in}/\partial r) + M \cos \theta = -\mu_0 (\partial U_{out}/\partial r) \quad (2-7)$$

$$-(1/r) (\partial U_{in}/\partial \theta) = -(1/r) (\partial U_{out}/\partial \theta) \quad (2-8)$$

ここで、 M ; 強磁性細線の磁化、 μ ; 透磁率、 μ_0 ; 真空の透磁率、である。(2-5)～(2-8)式より U_{in} 、 U_{out} は最終的に(2-9)(2-10)式で表わされる。

$$U_{in} = \frac{M - 2\mu_0 H_0}{\mu_0 + \mu} r \cos \theta \quad (2-9)$$

$$U_{out} = -H_0 r \cos \theta + \frac{\mu - \mu_0}{\mu + \mu_0} H_0 a^2 + \frac{M a^2}{\mu + \mu_0} \frac{\cos \theta}{r} \quad (2-10)$$

(2-9)(2-10)式は、図 2-2 に模式的に示す強磁性細線に関する H_0 と M の関係に応じて以下のようになる。なお図 2-2 中の χ_m は強磁性体の微分磁化率である。

H_0 が十分に大きく M が飽和に達すると、 $\mu - \mu_0 = 0$ であるので、

$$U_{in} = (M_s / 2\mu_0 - H_0) r \cos \theta \quad (2-9a)$$

($M_s \leq 2\mu_0 H_0$, M_s ; 磁性線飽和磁化)

$$U_{out} = -H_0 r \cos \theta + \frac{M_s a^2}{2\mu_0} \cdot \frac{\cos \theta}{r} \quad (2-10a)$$

他方、 H_0 が小さい場合は $(\mu - \mu_0)$ が大きい値をとり、(2-10)式の()内の第二項を無視すると、

$$U_{out} = -H_0 r \cos \theta + \frac{\mu - \mu_0}{\mu + \mu_0} H_0 a^2 \cdot \frac{\cos \theta}{r} \quad (2-10b)$$

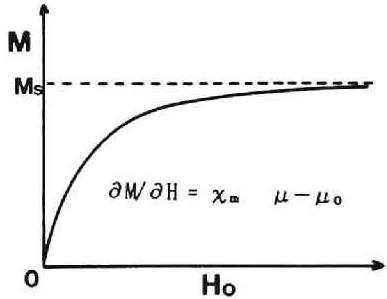


図 2-2 強磁性細線の磁化曲線の概念図

($M_s \geq 2\mu_0 H_0$)

が得られる。

磁場 $\vec{H}(H_r, H_\theta)$ は、 $H_r = -\partial U_{out}/\partial r$, $H_\theta = -\partial U_{out}/r\partial\theta$ を計算することによりもとまるので、(2-10a) (2-10b) より以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}\vec{H} &= -\nabla U_{out} \\ &= \left(H_0 \cos \theta + \frac{M_s a^2}{2\mu_0} \cdot \frac{\cos \theta}{r^2} \right) \vec{i}_r + \left(-H_0 \sin \theta + \frac{M_s a^2}{2\mu_0} \cdot \frac{\sin \theta}{r^2} \right) \vec{i}_\theta \\ &\quad (M_s \leq 2\mu_0 H_0) \quad (2-11a)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\vec{H} &= -\nabla U_{out} \\ &= \left(H_0 \cos \theta + \frac{\mu - \mu_0}{\mu + \mu_0} H_0 a^2 \frac{\cos \theta}{r^2} \right) \vec{i}_r \\ &\quad + \left(-H_0 \sin \theta + \frac{\mu - \mu_0}{\mu + \mu_0} H_0 a^2 \frac{\sin \theta}{r^2} \right) \vec{i}_\theta \quad (M_s \geq 2\mu_0 H_0) \quad (2-11b)\end{aligned}$$

一方、常磁性粒子に作用する磁気力 (\vec{F}_M) は、

$$\vec{F}_M = V M_p \nabla H \quad (1-3)$$

$$= V \chi_p H \nabla H \quad (M_p = \chi_p H)$$

$$= \frac{1}{2} V \chi_s \mu_0 \nabla (\vec{H} \cdot \vec{H}) \quad (\chi_s: \text{磁性粒子の比磁化率}) \quad (2-12)$$

で表わされるので、 $M_s \leq 2\mu_0 H_0$ の場合について(2-11a)を用いて計算を進めると最終的に、 $\vec{F}_M (F_{Mr}, F_{M\theta})$ は次式で与えられる。

$$F_{Mr} = -4/3 \pi \chi_s H_0 M_s a^2 b^3 \left(\frac{ka^2}{r^5} + \frac{\cos 2\theta}{r^3} \right) \quad (2-13)$$

$$F_{M\theta} = -4/3 \pi \chi_s H_0 M_s a^2 b^3 \frac{\sin 2\theta}{r^3} \quad (2-14)$$

ここで、 b ; 粒子半径、 $k = M_s/2\mu_0 H_0$ である。 k は細線内反磁場の印加磁場に対する比を表わし、一般的には、

$$k = M/2\mu_0 H_0 \quad (2-15)$$

で与えられる。 $M_s \leq 2\mu_0 H_0$ の時には(2-13) 式の場合のように $M = M_s$ となり、 $M_s \geq 2\mu_0 H_0$ のときには $M = 2\mu_0 H_0$ となる。

$M_s \geq 2\mu_0 H_0$ のときの磁気力の表現は、(2-13) (2-14) 式において $M_s/2\mu_0$ を $(\mu - \mu_0) H_0 / (\mu + \mu_0)$ に置換すれば得られるが、図 2-2 に示したように $\mu \gg \mu_0$ が

一般に成立するので、(2-13) (2-14) 式において、 M_s を $2\mu_0 H_0$ に置換することにより得られる。

(b) 寄生強磁性粒子

ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) のような寄生強磁性粒子は図 2-3 (a) に模式的に示すような磁気特性を有し、自発磁化があるため粒子磁化は

$$\vec{M}_p = \vec{\sigma}_0 + \chi_\infty \vec{H} \quad (2-16)$$

(σ_0 ; 自発磁化、 χ_∞ ; 外挿でもとめた磁化率)

で表わせる。

粒子は球形で $b \ll a$ かつ粒子が磁場を乱さないとし、 $\vec{\sigma}_0$ と \vec{H} とは同方向、すなわち、

$$\vec{\sigma}_0 \cdot \vec{H} = \sigma_0 H \quad \text{が成立すると、}$$

$$\vec{F}_m = 1/2 \cdot V \cdot \vec{\nabla} (\sigma_0 H + \chi_\infty H^2) \quad (2-17)$$

が得られる。上記でもとめた \vec{H} を用いてこれを具体的に計算すると

$$F_{mr} = -8/3 \cdot \pi k H_0 \frac{a^2 b^3}{r^3} \left(\frac{ka^2}{r^2} + \cos 2\theta \right) \cdot \Omega_1 \quad (2-18)$$

$$F_{m\theta} = -8/3 \cdot \pi k H_0 \frac{a^2 b^3}{r^3} \cdot \sin 2\theta \cdot \Omega_1 \quad (2-19)$$

となる。ここで、

$$\Omega_1 = \mu_0 \chi H_0 + 1/2 \sigma_0 \left(1 + \frac{2ka^2}{r^2} \cos 2\theta + \frac{k^2 a^4}{r^4} \right)^{-1/2} \quad (2-20)$$

である。

(c) 強磁性粒子

マグネタイト (Fe_3O_4) のような強磁性粒子は、図 2-3 (b) に模式的に示すように、粒子磁化は印加磁場が大きくなると飽和に達する磁気特性を有し、粒子の磁化が外部磁場と同方向であり自己エネルギー係数 k がつかないとすると、

$$\vec{F}_m = V \cdot M_{ps} \vec{\nabla} H \quad (M_{ps} ; \text{粒子飽和磁化}) \quad (2-21)$$

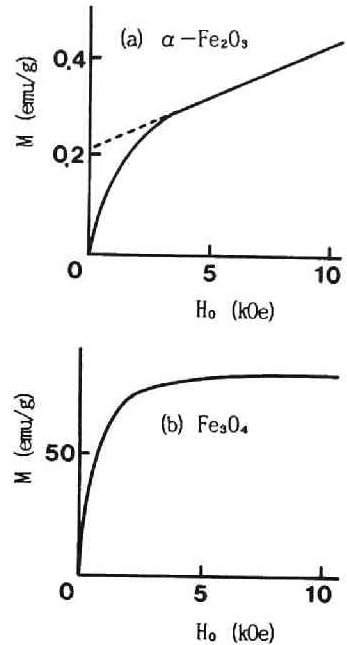


図 2-3 粒子の磁気特性

によって次式のように磁気力を計算することができる。

$$F_{Mr} = -4/3 \cdot \pi b^3 M_{Ps} k H_0 \frac{a^2}{r^3} \left(\frac{ka^2}{r^2} + \cos 2\theta \right) \cdot \Omega_2 \quad (2-22)$$

$$F_{M\theta} = -4/3 \cdot \pi b^3 M_{Ps} k H_0 \frac{a^2}{r^3} \sin 2\theta \cdot \Omega_2 \quad (2-23)$$

ここで、

$$\Omega_2 = \left(1 + \frac{2ka^2}{r^2} \cos 2\theta + \frac{k^2 a^4}{r^4} \right)^{-1/2} \quad (2-24)$$

である。

(2) 流体抵抗力

流体中を運動する粒子に作用する抵抗力 \vec{F}_D は、粒子速度を \vec{v}_p 、流体速度を \vec{v}_f とするとよく知られているように次式で表わされる。

$$\vec{F}_D = \frac{1}{2} C_D A_s \rho_p |\vec{v}_f - \vec{v}_p| (\vec{v}_f - \vec{v}_p) \quad (2-25)$$

ここで、 C_D ：抵抗係数、 A_s ：粒子の運動方向への投影断面積、 ρ_p ：粒子密度、である。

抵抗係数 C_D は、粒子と流体の相対速度を u とおくと、粒子に関するレイノルズ数 ($Re_p = 2bu/\nu$ 、 ν ：流体の動粘性係数) の関数として以下のように与えられている²⁾。

$$\text{層流領域 } (10^{-4} < Re_p < 2) ; C_D = 24/Re_p \quad (2-26)$$

$$\text{遷移領域 } (2 < Re_p < 500) ; C_D = 0.4 + 40/Re_p \quad (2-27)$$

$$\text{乱流領域 } (500 < Re_p < 10^5) ; C_D = 0.44 \quad (2-28)$$

本研究では流体として水を対象とし、また取扱う粒子径が小さいので、通常は $Re_p < 1$ である。したがって C_D として(2-26)式を用いると、 \vec{F}_D は次式のいわゆるストークス則に従うことになる。

$$\vec{F}_D = 6\pi\eta b (\vec{v}_f - \vec{v}_p) \quad (\eta : \text{流体粘度}) \quad (2-29)$$

上式を用いるためには流体速度 \vec{v}_f をもとめる必要があり、各種流れ場におけるその表現については次項の 2-2-3に示す。

(3) 重力

粒子に作用する重力 \vec{F}_g は重力の加速度を \vec{g} とすると

$$\vec{F}_g = V (\rho_p - \rho_f) \vec{g} \quad (\rho_f: \text{流体密度}) \quad (2-30)$$

で表わされる。座標系を図 2-1 のようにとると \vec{F}_g の成分 ($F_{gr}, F_{g\theta}$) は次のようになる。

$$F_{gr} = 4/3 \cdot \pi b^3 (\rho_p - \rho_f) g \sin \theta \quad (2-31)$$

$$F_{g\theta} = 4/3 \cdot \pi b^3 (\rho_p - \rho_f) g \cos \theta \quad (2-32)$$

(4) 慣性力

粒子に作用する慣性力 \vec{F}_I は加速度を \vec{a} とすると

$$\vec{F}_I = V \rho_p \vec{a} \quad (2-33)$$

で表わされる。座標系を図 2-1 のようにとると \vec{F}_I の成分 ($F_{Ir}, F_{I\theta}$) は次のようになる。

$$F_{Ir} = 4/3 \cdot \pi b^3 \cdot \rho_p \{ - (d^2 r / dt^2) + r (d\theta / dt)^2 \} \quad (2-34)$$

$$F_{I\theta} = 4/3 \cdot \pi b^3 \cdot \rho_p \{ -r (d^2 \theta / dt^2) - 2 (dr / dt) (d\theta / dt) \} \quad (2-35)$$

2-2-3 円柱まわりにおける流れ場表現と流体速度

流れ場はレイノルズ数とともに変化し、その変化に対応した流れ場の表現が必要である。ここで、 $Re = 2av_0/\nu$ (v_0 : 円柱から十分に遠方の一様流の流速) であり、一般に円柱まわりの流れとして、比較的レイノルズ数が大きい場合 ($Re \gg 10$) についてはポテンシャル流が、またレイノルズ数が小さい場合 ($Re < 1$) についてはクリーピング流が用いられる。高勾配磁気分離法の解析においては $1 < Re < 10$ の遷移領域においてもポテンシャル流で近似されることが多いが、この領域は同法においては重要であることから、ここでは Navier-Stokes 式による検討も行った。

(1) ポテンシャル流

速度 v_0 の一様流中に円柱が静止し、レイノルズ数が十分大きい場合、流れ場はポテンシャル流によりうまく近似され、その流れ関数 ψ は図 2-1 の座標系では次式で表わされる。

$$\psi = v_0 (r - a^2/r) \cos \theta \quad (2-36)$$

したがって、流体速度ベクトル \vec{v}_r の成分 ($v_{rr}, v_{r\theta}$) は次のようになる。

$$v_{rr} = (1/r) (\partial \psi / \partial \theta) = -v_0 (1 - a^2/r^2) \sin \theta \quad (2-37)$$

$$v_{r\theta} = -\partial \psi / \partial r = -v_0 (1 + a^2/r^2) \cos \theta \quad (2-38)$$

(2) クリーピング流

レイノルズ数が小さい、いわゆるおそい粘性流の場合には、Navier-Stokes 式をOseen 近似を用いて線形化することによって流れ関数を近似的に与えることができる。Lamb³⁾ は静止円柱をよぎる二次元非圧縮性流に対し、レイノルズ数の一次の項を省略して流れ関数および流速成分を以下のように与えた。

$$\psi = (C_L v_0 r / 2) (-1 + a^2 / r^2 + 2 \ln(r/a)) \cos \theta \quad (2-39)$$

$$C_L = 1 / (2.002 - \ln(Re)) \quad (2-40)$$

$$v_{\theta r} = (1/r) (\partial \psi / \partial \theta) = -(C_L v_0) \{ (\ln(r/a) - \frac{1}{2} (1 - a^2/r^2)) \sin \theta \} \quad (2-41)$$

$$v_{r\theta} = -\partial \psi / \partial r = -(C_L v_0) \{ \ln(r/a) + \frac{1}{2} (1 - a^2/r^2) \} \cos \theta \quad (2-42)$$

(3) Navier-Stokes式

非圧縮粘性流体の運動は連続の式とともに次式で表示できる。⁴⁾

$$\frac{\partial \vec{v}_r}{\partial t} + (\vec{v}_r \cdot \nabla) \vec{v}_r = - (1/\rho_r) \text{grad } P + \nu \nabla^2 \vec{v}_r \quad (2-43)$$

$$\text{div } \vec{v}_r = 0 \quad (2-44)$$

ここで、流れは (x, y) 座標において x 軸にそって正方向へ流れているものとし、 P は流体圧力である。

これらの式は極座標系では次のように表わせる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{\theta r}}{\partial t} + (v_{\theta r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{v_{r\theta}}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}) v_{\theta r} - \frac{v_{r\theta}^2}{r} \\ = -\frac{1}{\rho_r} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} + \nu \left(\nabla^2 v_{\theta r} - \frac{v_{\theta r}}{r^2} - \frac{2}{r^2} \cdot \frac{\partial v_{r\theta}}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (2-45)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{r\theta}}{\partial t} + (v_{\theta r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{v_{r\theta}}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}) v_{r\theta} + \frac{v_{\theta r} v_{r\theta}}{r} \\ = -\frac{1}{\rho_r r} \cdot \frac{\partial P}{\partial \theta} + \nu \left(\nabla^2 v_{r\theta} - \frac{v_{r\theta}}{r^2} + \frac{2}{r^2} \cdot \frac{\partial v_{\theta r}}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (2-46)$$

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r v_{\theta r}) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (v_{r\theta}) = 0 \quad (2-47)$$

(2-45) (2-46) 式より圧力項を消去し、定常流を考えると

$$v_{r r} = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right), \quad v_{r \theta} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad (\psi ; \text{流れ関数})$$

であるから次式が得られる。

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial r} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial \theta} = \nu r \nabla^2 \zeta \quad (2-48)$$

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

$$\zeta = -\nabla^2 \psi \quad (\zeta ; \text{渦度}) \quad (2-49)$$

上式を $r_a = r/a$, $\psi^* = \psi/\nu_0 a$, $\zeta^* = \zeta a/\nu_0$ により無次元化すると次式が得られる。

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \zeta^*}{\partial r_a} - \frac{\partial \psi^*}{\partial r_a} \cdot \frac{\partial \zeta^*}{\partial \theta} = 2r_a \left(\frac{\nu}{2a\nu_0} \right) \nabla^2 \zeta^* \quad (2-50)$$

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial r_a^2} + \frac{1}{r_a} \cdot \frac{\partial}{\partial r_a} + \frac{1}{r_a^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

$$\zeta^* = -\nabla^2 \psi^* \quad (2-51)$$

流れ関数および渦度は円柱近傍では急激に変化するために、この領域での計算メッシュを小さくして精度を高める必要がある。他方、遠方ではその変化はゆるやかであるので比較的大きなメッシュで十分である。そのために従来から $r_a = e^{z^*}$ という変換が施されることが多い。これにより、(2-48) (2-49) 式は次のように変形される：

$$\frac{\partial (\psi^*, \zeta^*)}{\partial (z, \theta)} = \frac{2}{\text{Re}} \cdot \nabla^2 \zeta^* \quad (2-52)$$

$$\zeta^* = -e^{-2z^*} \nabla^2 \psi^* \quad (2-53)$$

流体速度は、(2-52), (2-53) 式を解いて得られる ψ^* の値を用いて、

$$v_{r r}/\nu_0 = e^{-2z^*} (\partial \psi^* / \partial \theta), \quad v_{r \theta}/\nu_0 = -e^{-2z^*} (\partial \psi^* / \partial z)$$

の関係によって与えられる。

Navier-Stokes 式を解く場合は数値解法による必要があるため、以下に本研究で用いた方法の概要を示す。

(2-52) (2-53) 式を中心差分を用いて差分近似すると以下のようなになる。ここで円柱まわ

りでの計算メッシュは図 2-4 のようにとっている。

$$\begin{aligned} \zeta^*(I, J) = & \frac{\Delta z^{*2} \cdot \Delta \theta^2}{2(\Delta z^{*2} + \Delta \theta^2)} \left[\frac{\text{Re}}{8\Delta z^* \Delta \theta} \cdot \right. \\ & \{ (\psi^*(I, J+1) - \psi^*(I, J-1)) (\zeta^*(I+1, J) - \zeta^*(I-1, J)) \\ & - (\psi^*(I+1, J) - \psi^*(I-1, J)) (\zeta^*(I, J+1) - \zeta^*(I, J-1)) \} \\ & \left. + \frac{\zeta^*(I, J+1) + \zeta^*(I, J-1)}{\Delta z^{*2}} + \frac{\zeta^*(I+1, J) + \zeta^*(I-1, J)}{\Delta \theta^2} \right] \quad (2-54) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi^*(I, J) = & \frac{\Delta z^{*2} \cdot \Delta \theta^2}{2(\Delta z^{*2} + \Delta \theta^2)} \left[e^{2z^*} \zeta^*(I, J) \right. \\ & \left. + \frac{\psi^*(I, J+1) + \psi^*(I, J-1)}{\Delta z^{*2}} + \frac{\psi^*(I+1, J) + \psi^*(I-1, J)}{\Delta \theta^2} \right] \quad (2-55) \end{aligned}$$

ここに、 I, J はそれぞれ θ 方向、 z^* 方向のメッシュ番号、 $\Delta \theta, \Delta z^*$ は分割幅を意味する。(2-54) (2-55) 式を解く場合の境界条件は次のように与えた。

$$1) \text{ 対称軸上} \quad \psi^* = \zeta^* = 0 \quad (\theta = 0, 180^\circ) \quad (2-56)$$

$$2) \text{ 円柱表面上} \quad \psi^* = 0, \quad \zeta^* = e^{-2z^*} \Delta \psi^* \quad (r_a = 1) \quad (2-57)$$

ここで、円柱表面上では、 $\partial \psi^* / \partial r^* = \partial \psi^* / \partial \theta = \partial^2 \psi^* / \partial^2 \theta = 0$ であることを考慮し、表面近くでは ψ^* がなめらかに変化すると仮定して ζ^* を 2 次近似すると次式が得られる。

$$\zeta^*(I, J) = \frac{\psi^*(I, 3) - 8\psi^*(I, 2)}{\Delta z^{*2}} \quad (2-58)$$

$$3) \text{ 外部境界上} \quad (r_a = r_s)$$

$$\begin{aligned} \psi^* &= r_s \sin \theta \\ \zeta^* &= 0 \end{aligned} \quad (2-59)$$

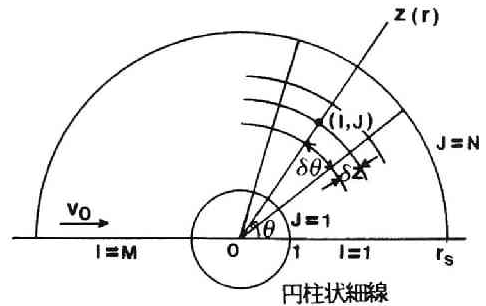


図 2-4 円柱まわりでの計算メッシュ

ここに、 r_s は計算領域の外部境界を示す。

計算は、Navier-Stokes 式を差分化して得られる渦度 ζ^* と流れ関数 ψ^* の式、すなわち (2-54) (2-55) 式について上記の境界条件の下で点緩和法を用いて行った。円柱周りの流れの初期値にはポテンシャル流を用いた。繰返し計算は次式にしたがって行った。

$$\zeta_n^* = \zeta_{n-1}^* + \tilde{V} (\zeta_n^* - \zeta_{n-1}^*) \quad (2-60)$$

$$\psi_n^* = \psi_{n-1}^* + \bar{W} (\tilde{\psi}_n^* - \psi_{n-1}^*) \quad (2-61)$$

$\tilde{\zeta}_n^*, \tilde{\psi}_n^*$; n 回の繰返し計算により、 $\zeta_{n-1}^*, \psi_{n-1}^*$ の値を用いて
(2-54), (2-55)式から計算した ζ^* と ψ^* の値

\bar{V}, \bar{W} ; 緩和係数

\bar{V}, \bar{W} の選択は試行錯誤によって行い、収束の判定には次式を用いた。

$$|\psi_n^*(I, J) - \psi_{n-1}^*(I, J)| < 10^{-3} \quad (2-62)$$

$$|\zeta_n^*(I, J) - \zeta_{n-1}^*(I, J)| < 10^{-3} \quad (2-63)$$

以上のNavier-Stokes 式の数値計算のためのフローチャートを図 2-5 に示す。

ζ^*, ψ^* が得られると

$$v_{fr} = e^{-z^*} (\partial \psi^* / \partial \theta^*), \quad v_{r\theta} = -e^{-z^*} (\partial \psi^* / \partial z^*)$$

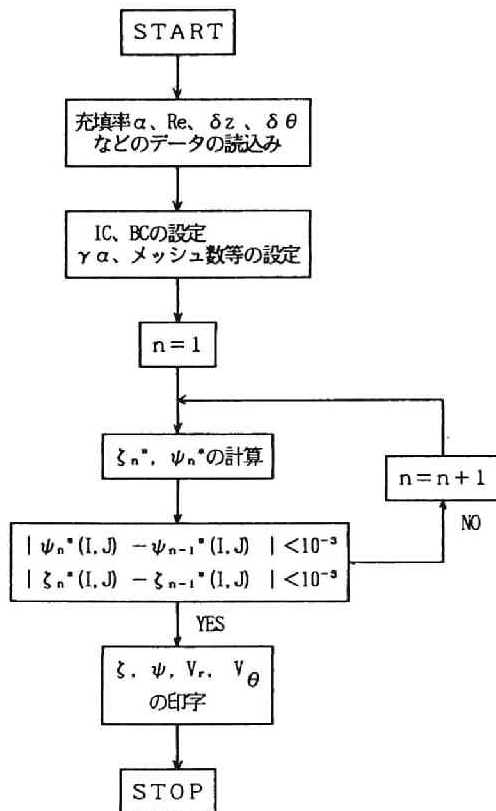


図 2-5. Navier-Stokesの式の数値計算
のためのフローチャート

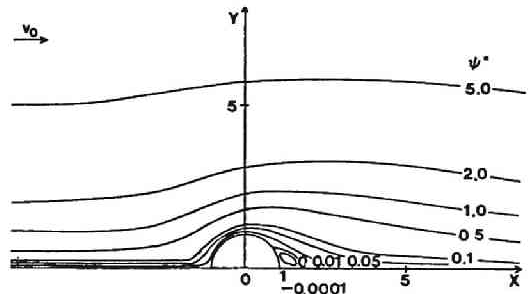


図 2-6 円柱まわりの非圧縮性粘性流体の定常流
($Re = 10, r_s = 12.9$)

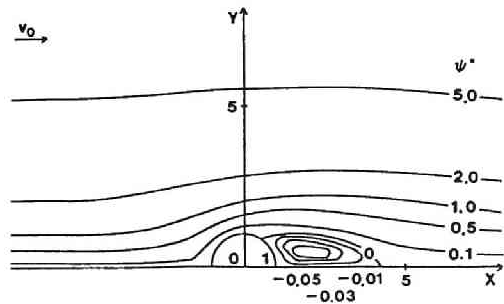


図 2-7 円柱まわりの非圧縮性粘性流体の定常流
($Re = 30, r_s = 12.9$)

より格子点における v_{rr} , $v_{r\theta}$ がもとめられる。格子点以外の位置における v_{rr} , $v_{r\theta}$ の値はこの格子点におけるそれらの値を位置に応じて比例配分することによりもとめた。分割数は通常、 θ 方向 ($0 \sim \pi$) に30、 z 方向に71とした。

以上の方法により計算した円柱回りの非圧縮性粘性流体の定常流の例を図 2-6 と 2-7 に示す。(ただし、 $X=x/a$, $Y=y/a$ である。) これらの図ではレイノルズ数が大きいほうが円柱後方に生じる渦が大きくなっており、またポテンシャル流の場合とは異なり円柱の前後では流線が非対象となっている。

2-2-4. 粒子運動方程式⁵⁾

(2-1) 式に (2-12), (2-29), (2-30) 及び (2-33) 式を代入し整理すると、図 2-1 に示した座標系における常磁性粒子の運動方程式が次式で表わされ、これを解くことにより粒子軌跡がもとまる。

$$\begin{aligned} r \text{ 方向 } \quad K \left[-\frac{d^2 r}{d\tau^2} + r_a \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right)^2 \right] - \frac{v_m}{v_0} \left(\frac{k}{r_a^5} + \frac{\cos 2\theta}{r_a^3} \right) + \left(\frac{v_{rr}}{v_0} - \frac{dr_a}{d\tau} \right) \\ + N_g \sin \theta = 0 \quad (2-64) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta \text{ 方向 } \quad K \left[-r_a \frac{d^2 \theta}{d\tau^2} - 2 \left(\frac{dr_a}{d\tau} \right) \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right) \right] - \frac{v_m}{v_0} \frac{\sin 2\theta}{r_a^3} + \left(\frac{v_{r\theta}}{v_0} - r_a \frac{d\theta}{d\tau} \right) \\ + N_g \cos \theta = 0 \quad (2-65) \end{aligned}$$

ここに、 $K = 2\rho_p V_0 b^2 / (9\eta a)$, $v_m/v_0 = 2\chi_s H_0 M b^2 / (9\eta a v_0)$, $r_a = r/a$, $k = M / (2\mu_0 H_0)$, $N_g = 2b^2 (\rho_p - \rho_f) g / 9\eta v_0$, $\tau = v_0 t / a$ である。 v_m/v_0 , k は磁場に関する無次元パラメータであり、 v_m は磁気速度と称され、また k は (2-15) 式で示したのと同じである。 K は慣性力、 N_g は重力をそれぞれ表わすパラメータである。

寄生強磁性あるいは強磁性粒子の場合は、磁気力の表現式として (2-12) 式のかわりに (2-17) 式あるいは (2-21) 式を (2-1) 式に代入すればそれぞれの粒子の運動方程式が得られる。常磁性粒子を含む磁性粒子の運動方程式をまとめて表示すると次のようになる。

$$\begin{aligned} r \text{ 方向 } \quad K \left[-\frac{d^2 r}{d\tau^2} + r_a \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right)^2 \right] - \frac{v_m}{v_0} \left(\frac{k}{r_a^5} + \frac{\cos 2\theta}{r_a^3} \right) \Omega + \left(\frac{v_{rr}}{v_0} - \frac{dr_a}{d\tau} \right) \\ + N_g \sin \theta = 0 \quad (2-66) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta \text{ 方向 } \quad K \left[-r_a \frac{d^2 \theta}{d\tau^2} - 2 \left(\frac{dr_a}{d\tau} \right) \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right) \right] - \frac{v_m}{v_0} \frac{\sin 2\theta}{r_a^3} \Omega + \left(\frac{v_{r\theta}}{v_0} - r_a \frac{d\theta}{d\tau} \right) \\ + N_g \cos \theta = 0 \quad (2-67) \end{aligned}$$

ここで、常磁性粒子； $\Omega = 1$

$$\text{寄生強磁性粒子； } \Omega = \Omega_1 \quad \mu_0 \chi_\infty H_0 + \frac{1}{2} \sigma_0 \left(1 + \frac{2ka^2}{r^2} \cos 2\theta + \frac{k^2 a^4}{r^4} \right)^{-1/2}$$

$$\text{強磁性粒子； } \Omega = \Omega_2 \quad \left(1 + \frac{2ka^2}{r^2} \cos 2\theta + \frac{k^2 a^4}{r^4} \right)^{-1/2}$$

(ただし強磁性粒子については、 $v_m = v_m' = M_{ps} M_s b^2 / (\mu_0 \eta a)$)

2-2-5 粒子軌跡の計算と初期捕獲効率

常磁性粒子の軌跡は(2-64) (2-65) 式を解くことによりもとめることができ、ここでは4次のRunge-Kutta 法(RKM) により計算を行った。計算のためのフローチャートを図 2-8

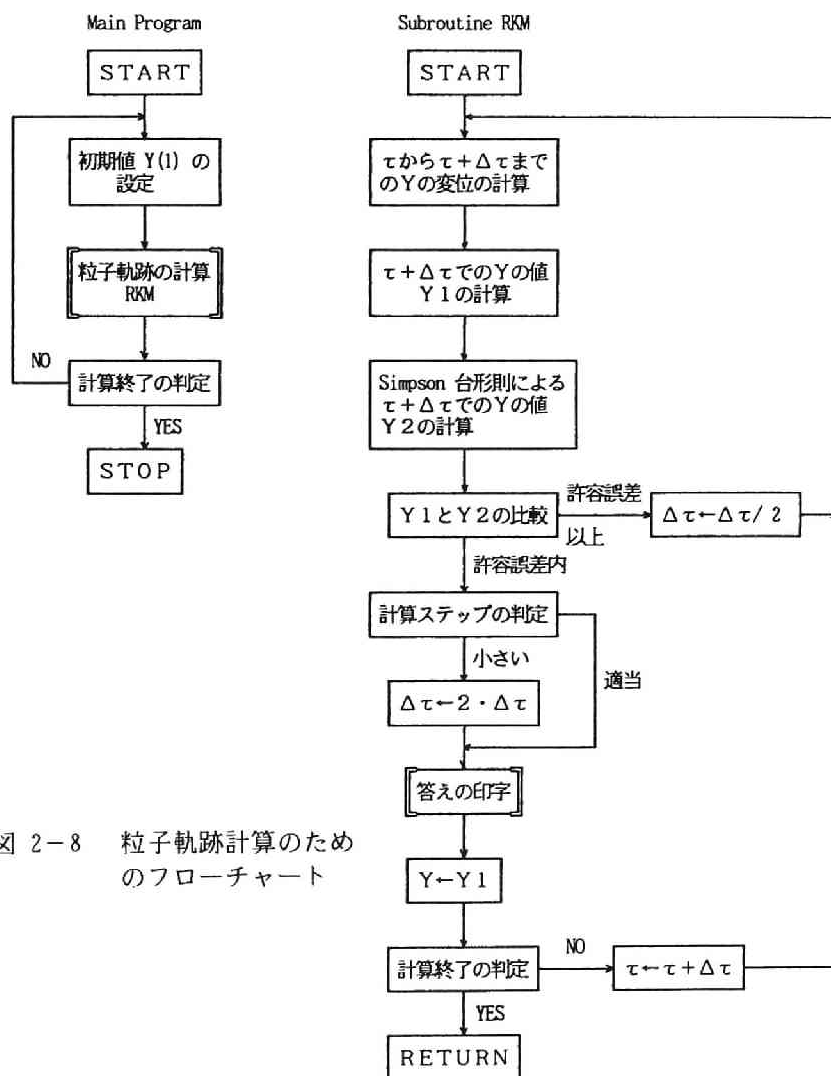


図 2-8 粒子軌跡計算のためのフローチャート

に示す。また図 2-1 の座標系において、流れ場としてポテンシャル流あるいはクリーピング流を用い、磁気速度 (v_m) と細線遠方の流体速度 (v_o) の比 (v_m/v_o) を変化させた場合の限界軌跡に近い粒子軌跡の計算例を図 2-9 に示す。(注：流れ方向は水平であるが、座標系は図 2-1 と同じである。) 限界軌跡の定義の詳細については 1-3-2 (2) に記述したが、図 2-9 では、各条件において軌跡の出発点がそれ以上 y 軸から離れると粒子が磁性線に捕獲されなくなる限界の軌跡のことであり、細線のはるか上流におけるこの軌跡の x 座標を細線半径 a で規格化した無次元数を比捕獲半径 (λ) と定義した。各粒子は細線遠方より流れにそって細線に近づき細線の側方 (x 軸側) に到達していることがわかる。粒子がこのような動きをする理由は、(2-13) 式あるいはそれに基づく図 2-10 からわかるように、細線の流れに対する前面及び後面は磁気力の反発領域にあたり粒子が容易に近づけないことによって。ただし、細線遠方における粒子の x 座標が大きく、したがって粒子が細線の遠方を通過しようとする場合は、磁気力

自体が、細線と粒子間の距離 r に関し r の累乗に反比例して小さくなる短距離力であることから、粒子の位置が磁気力の吸引領域であっても、他の作用力の影響により粒子は細線に捕獲されずに流れ去ってしまう。なお、図 2-10 中の第一象限において磁気力の吸引領域と反発領域の境界を与える角度 ϕ は $\pi/4$ よりやや大きく (2-13) 式に規定され、他の境界までの角度は順に $\pi - \phi$, $\pi + \phi$, $2\pi - \phi$ である。

また図 2-9 において、(a) (b) いずれの場合も v_m/v_o が大きくなるにつれ、すなわち磁

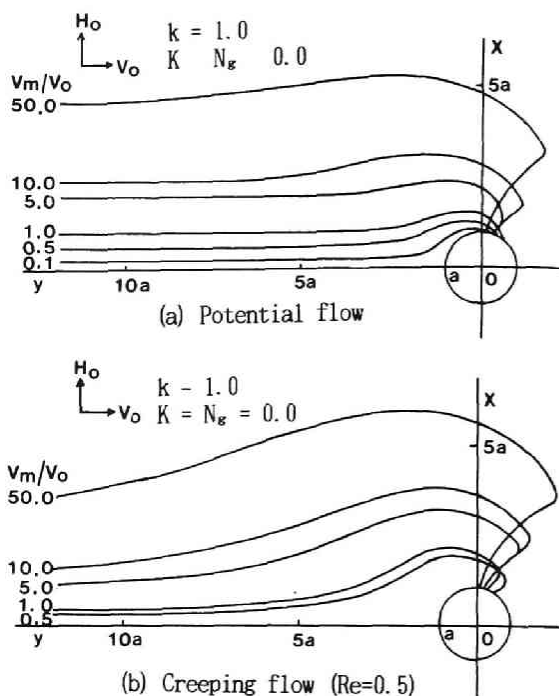


図 2-9 粒子軌跡の計算例

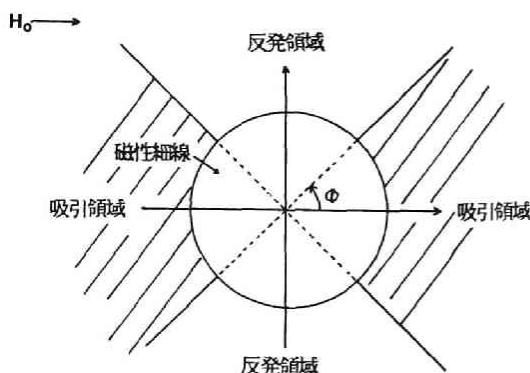


図 2-10 磁気力の作用領域

気力が流体力よりも卓越してくると、当然のことながら比捕獲半径が大きくなってくようすがみられる。ポテンシャル流近似(a)の場合、 v_m/v_0 が小さいうちは軌跡は細線表面に沿うようにして接するが、 v_m/v_0 が大きくなると法線に近い方向から細線表面に到達する。一方 (b)のクリーピング流では、軌跡はかなり遠くから細線の存在の影響を受けているような挙動を示すとともに、細線表面へは v_m/v_0 値にかかわらず法線方向から接近している。流れ場としてNavier-Stokes 式を用いた場合の限界軌跡の例を、同一条件下で他の流れ場を用いた例とともに図 2-11に示す。

Navier-Stokes 式による軌跡は、この条件下ではポテンシャル流近似のそれに近い軌跡となっているが、細線の遠方ではクリーピング流と同様に軌跡が流れと平行になっておらず、全体としてはポテンシャル流近似とクリーピング流近似の両者の軌跡の中間的な形状となっている。

上記の図 2-9 あるいは図 2-11の結果より、流れ場表現によって粒子軌跡が非常に異なってくることがうかがえ、粒子捕集効率の計算においても無視できない。粒子軌跡の観察結果との比較および流れ場表現に関する考察は第 2-4 節で行うこととする。

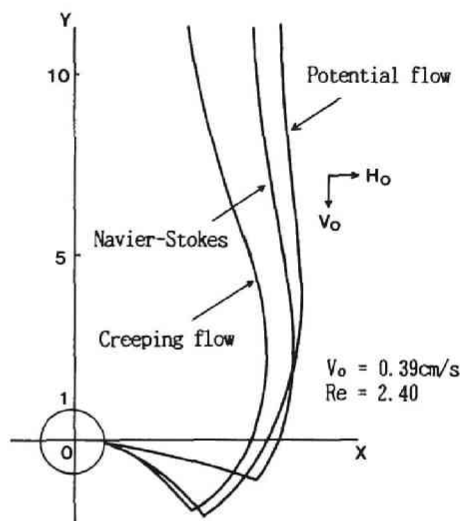


図 2-11 計算による限界粒子軌跡の比較

2-2-6 初期捕集効率に及ぼす影響因子⁶⁾

粒子軌跡の計算を通じて、系を支配すると考えられる主要なパラメータの、比捕獲半径すなわち初期捕集効率に及ぼす影響について検討を行った。なおこの項の計算では、いずれの流れ場の表現を用いても、結果として表われる傾向は定性的には変わらないと考えられることから簡単のために全てポテンシャル流を用いた。また比捕獲半径の値には流れの上流方向に細線径の10倍離れた位置のそれを採用した。

反磁場パラメータ k の比捕獲半径に及ぼす影響を図 2-12に示す。 k の効果は v_m/v_0 が小さい領

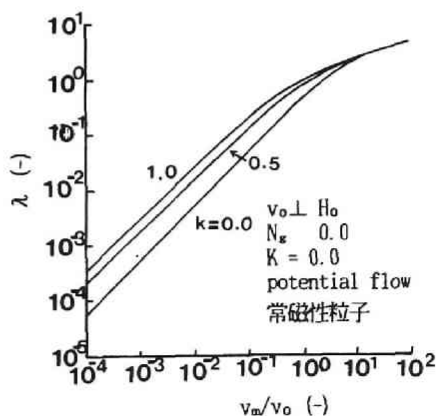


図 2-12 反磁場パラメータ k の比捕獲半径に及ぼす効果

域ではかなり大きく、 $k=1.0$ と 0.0 との比捕獲半径を比較すると 5~6 倍のひらきがある。 k の値の影響が小さくなるのは v_m/v_0 が 1~2 以上となる場合である。 v_m/v_0 が小さいときに、同じ v_m/v_0 値に対して強磁場近似 ($k=0$) の方が比捕獲半径が小さくなるのは一見矛盾しているようであるが、(2-13) 式で表わす磁気力の $\cos 2\theta/r^3$ の項が θ に応じて吸引力あるいは反発力の項になるのに対し、磁気力の短距離作用力項 ($\propto k/r^5$) が常に吸引力として作用することによると考えられる。

重力パラメータ N_g の影響は、図 2-13 に示すように、 $N_g < 0.01$ ではほとんど認められず、 $N_g = 0.1$ でわずかに比捕獲半径が小さくなる程度である。この $N_g = 0.1$ という値から、水中に懸濁しているハEMATIT を捕集する場合について粒子径 b を試算してみると、高勾配磁気分離の通水速度を $v_0 = 50 \text{ m/hr}$ と設定すると $b = 40 \mu\text{m}$ 、 $v_0 = 100 \text{ m/hr}$ で $b = 60 \mu\text{m}$ に相当し、実際の処理工程において対象とする粒径が一般にミクロンあるいはサブミクロオーダーであるとされていることを考え合わせれば、多くの場合、重力の影響は考慮に入れなくともよいと考えられる。

慣性力の影響を図 2-14 に示す。重力とは異なり、一般的にはその影響は極めて重大であり、 v_m/v_0 との相対的な大きさの面からとらえていく必要があるように考えられる。この図の結果から即断することはできないが、 v_m/v_0 値が K のおおよそ 10 倍あたりから捕獲半径が徐々に小さくなりはじめ、 $v_m/v_0 = K$ に達すると粒子の捕獲はほとんど期待できないようである。 $v_m/v_0 = 10K$ となる v_0 を、 $H_0 = 7.96 \times 10^5$ 、 $M_s = 1.02 \text{ Wb/m}^2$ の条件のもとでハEMATIT ($\rho_p = 4.98 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、 $\chi_s = 2.75 \times 10^{-3}$ (常磁性)) の場合について計算すると、

$v_0 \approx 0.66 \text{ m/s} \approx 2410 \text{ m/hr}$ となり、これは高勾配磁気分離法による通常の固液分離速度よりは 1 オーダ大きい。エアロゾル粒子等を対象とする固液分離では流速を大きくとれ、慣性力は重要な因子となるであろうが、上記の計算からも水中の懸濁粒子を取扱うときには通常の条件では考慮しなくともよいと考えられる。

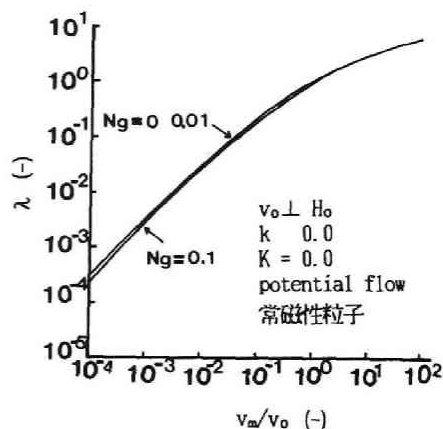


図 2-13 重力パラメータ N_g の比捕獲半径に及ぼす効果

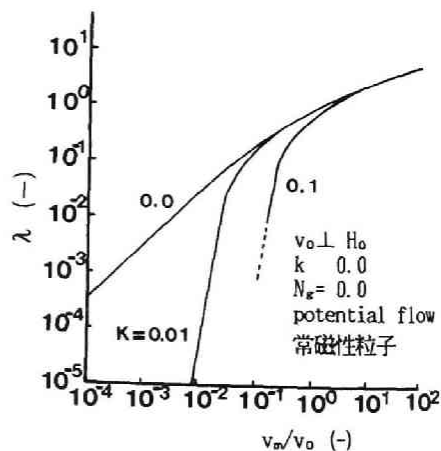


図 2-14 ストークス数 K の比捕獲半径に及ぼす効果

2-3 実験による初期捕集効率の推定⁶⁾

2-3-1 概説

初期粒子捕集効率をもとめるためには、まず前項で述べた初期比捕獲半径をもとめる必要がある。この初期比捕獲半径を実験的にもとめる方法の一つとして、次項で示すように、粒子が磁性細線上に堆積していく比較的初期段階の堆積断面積の経時変化から推定する方法が考えられる。この方法では、流入粒子量と堆積粒子間の物質収支をとる必要から堆積部の粒子占有率を知る必要がある。従来、この粒子占有率をもとめた例はないが、本研究では粒子堆積部を凍結させて外部に取り出す方法によりこれをもとめることを試みた。

2-3-2 初期捕集効率の推定法

初期の比捕獲半径を実験的にもとめる方法の一つとして、粒子が細線上に堆積していく過程における比較的初期段階の堆積断面積の経時変化から推定する方法⁶⁾が考えられる。以下にその方法について記す。

単一磁性細線上に磁性粒子が、細線単位長さ当りの質量にして $\beta \cdot \rho_p \cdot S$ 堆積しているとする。ここで S は粒子堆積断面積、 β は粒子の占有率（堆積粒子の真の占有体積／堆積粒子のみかけの占有体積）であり、 $\beta \cdot \rho_p$ は粒子の実効密度と定義しうる。この時点から微小時間 dt 経過したときの堆積断面積の増分が ds であるとする、堆積量は $\beta \rho_p ds$ だけ増加したことになる。一方、粒子の細線への付着率 = 1 と仮定し、図 2-15に示すように、この粒子量の増分が当時点での捕獲断面 $2\lambda a$ を微小時間 dt の間に通過する粒子量 $(2\lambda a C_{in} v_0 \delta t)$ に等しいとすると、

$$\beta \rho_p ds = 2\lambda a C_{in} v_0 dt \quad (C_{in}; \text{粒子流入濃度})$$

が成立するから、比捕獲半径 λ は次式で与えられる。

$$\lambda = \frac{\beta \rho_p}{2a C_{in} v_0} \cdot \frac{\delta S}{\delta t} = \frac{\pi a \beta \rho_p}{2 C_{in} v_0} \cdot \frac{(\delta S / S_0)}{\delta t} \quad (2-68)$$

(S_0 ; 細線断面積)

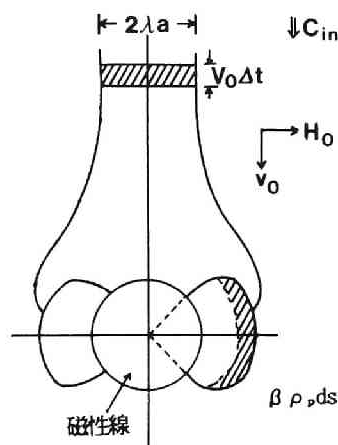


図 2-15 堆積断面積経時変化からの初期捕集効率の推定法の概念図

上式中の β 値を正しく評価することは必ずしも容易ではないが、従来0.33~0.7 という値が提示されている。^{7) 8)} しかし、これらの値はいずれも実験結果が理論による推定値と一致するように定められたものであり正しい値とは言えないことから、本論文ではこれを実測によりもとめることとした。

2-3-3 実験装置と方法

用いた実験装置と実験用セルの概要を図 2-16, 2-17 に示す。セルは透明アクリル製の角柱状 (17mm×20mm) であり、セル内には単一磁性線 (SUS 430, $a=400\ \mu\text{m}$) を磁場 (図 2-16 では紙面に垂直に印加) 及び流れと直交するように片持で固定してある。実験粒子には、市販のヘマトイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) あるいはマグネタイト

(Fe_3O_4) を摩砕後沈降法により整粒したものを用いた。実験は、蒸留水中に予め分散剤 (NaPO_3) を溶解させた液中に粒子を超音波分散させたものを原水として上向流でセルに供給し、磁性線上に粒子が堆積している状況を写真撮影したのち、プランメータにより断面積を測定する方法により行った。用いた粒子の諸元を表 2-1 に示す。磁気測定の結果は図 2-3 (a) (b) に示したものと同一である。なお、粒子の平均粒径は光透過式粒度分布測定器、磁気特性は垂直型ねじれ磁気天びん (MTB) により、また粒子密度は比重びん法によって測定した。セル内流速は放物型分布をもつが磁性線はセルの中央に位置することから断面平均流速ではなく最大流速を用いた。

β 値は、ヘマトイトについて以下の方法により測定し、0.24 という値を得た。

1) セル内での粒子の流入、流出を停止し

たあと粒子堆積部を写真撮影し、堆積部の体積をもとめる。

2) 堆積部が破壊されないように留意しながら、磁場を印加した状況下でセルの外

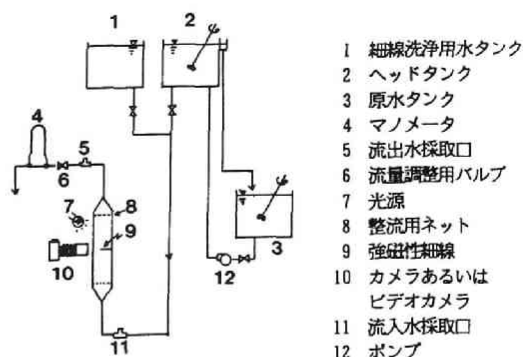


図 2-16 単一磁性線高勾配磁気分離の実験装置

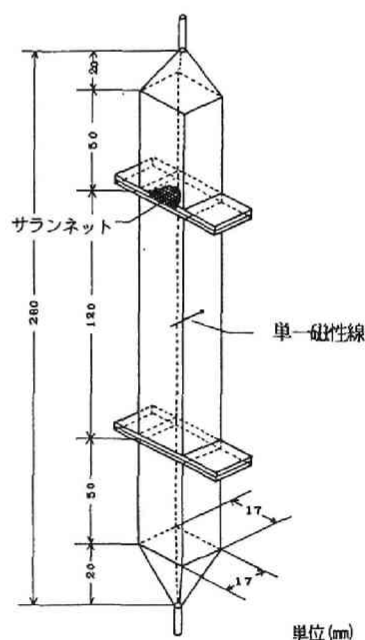


図 2-17 実験用セル (単一磁性線)

表 2-1 実験粒子の諸元

粒 子	2b (μm)	ρ_p (g/cm^3)	χ ($\text{emu}/\text{cm}^3/\text{Oe}$)	M_s (emu/g)
Fe_3O_4	1.0	4.95	—	85.3
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.6	4.98	1.10×10^{-4}	—

部をドライアイスで冷却、固定する。

3) セルを磁場下からとりだしたあと堆積部近辺部を切断し、堆積部のヘマタイトを氷とともにとりだす。

4) ヘマタイト量を原子吸光分光分析装置を用いて測定し、その比重と体積からヘマタイトの真の占有体積を算出する。

5) 1) 4) より β を算出する。

2-3-4 結果と考察

磁性線への粒子の堆積過程についての詳細は第3章において記述するが、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) とマグネタイト (Fe_3O_4) の堆積形状の概略を図 2-18 (a) (b) に、またそれらの堆積断面積の変化の例を図 2-19, 2-20 に示す。図 2-19 (ヘマタイト) では、細線中心から堆積部先端部までの距離を細線半径で除した値 (堆積長さ R_a) をパラメータとして、扇形あるいは楕円近似した値も実測値とともにプロットしており、その断面積の経時変化は楕円近似と扇形近似の間の値を示している。一方、図 2-20 の強磁性のマグネタイ

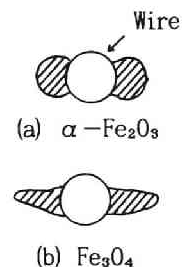


図 2-18 堆積形状

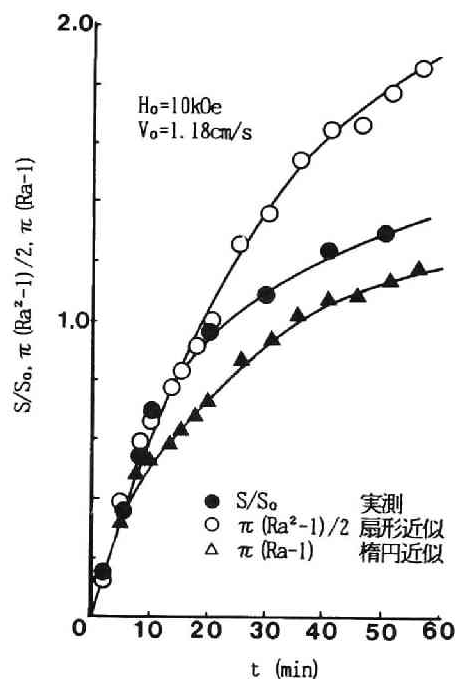


図 2-19 堆積断面積の経時変化 (ヘマタイト)

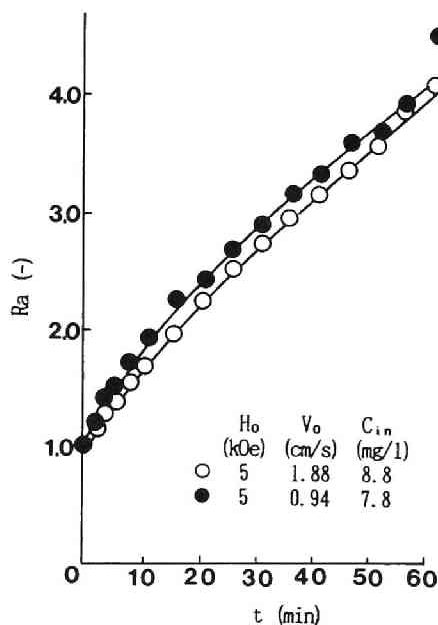


図 2-20 R_a の経時変化 (マグネタイト)
 R_a : 細線半径で規格化した堆積長さ

ト粒子では堆積長さ (Ra) が経時的にほぼ直線的に増加し、その断面積は二等辺三角形で近似可能であると考えられた。これは、弱磁性粒子の堆積形状は流体抵抗力と磁気力との兼ねあいによってきまるのに対し、強磁性粒子の場合は粒子堆積によって先端近傍に大きな磁場勾配が生じるためと推察される。

第 2-2 節の粒子軌跡理論からもとめた初期比捕獲半径の値 (λ_e) と (2-68) 式を利用して実験から求めた初期比捕獲半径の値 (λ_e) を表 2-2 (ヘマタイト)、表 2-3 (マグネタイト) に示す。なお計算にあたっては流れ場としてポテンシャル流を用い、 K 、 N_g の値は小さいので無視している。表 2-2 中の $(v_m/v_o)_1$ 、 λ_{t1} はヘマタイトを従来のように常磁性体として計算した値であるが、実際には寄生強磁性体と考えられるので、磁気力を (2-18) (2-19) 式で計算した結果を $(v_m/v_o)_2$ 、 λ_{t2} として表示している。同様にマグネタイトについては磁気力を表わす式として (2-22) (2-23) 式を用いた。

表 2-2 実験条件と初期比捕獲半径 (ヘマタイト)

No.	H_o (kOe)	v_o (cm/s)	$(v_m/v_o)_1$ $\times 10^{-1}$	$(v_m/v_o)_2$ $\times 10^{-1}$	λ_e $\times 10^{-1}$	λ_{t1} $\times 10^{-1}$	λ_e/λ_{t1}	λ_{t2} $\times 10^{-1}$	λ_e/λ_{t2}
1	10	1.88	0.50	0.25	0.75	1.22	0.61	0.83	0.90
2	10	1.18	0.79	0.40	1.17	1.80	0.65	1.24	0.94
3	10	0.44	2.12	1.06	1.74	3.76	0.46	2.73	0.63

表 2-2 でヘマタイトを常磁性粒子として取扱った場合、実験値 (λ_e) は理論値の 60 数%以下となっている。一方、寄生強磁性粒子として取扱った場合は、 v_o が大きい二例については理論値 (λ_{t2})

表 2-3 実験条件と初期比捕獲半径 (マグネタイト)

No.	H_o (kOe)	v_o (cm/s)	v_m/v_o	λ_e	λ_t	λ_e/λ_t
1	5	1.38	2.16	4.53	1.54	2.94
2	5	1.94	4.32	7.89	2.26	3.49

と実験値 (λ_e) の適合性が比較的よい。しかし、 v_o が小さい No. 3 については実験値は理論値の 63% であるように、全体的にみても理論値は初期比捕獲半径を過大評価する傾向があることが明らかとなった。

一方、マグネタイトについては β 値としてヘマタイトのそれを代用したこともあるが、表 2-3 のように実験値が理論値をはるかに上まわり、粒径を 2 倍にとり計算しても λ_e/λ_t は 2.0 程度となることから粒子自身の磁気凝集の効果が大きいと考えられる。

こうした一連の実験値と理論値の不一致をもたらす原因としてはつぎのようなことが考えられる。

- 1) 流れ場にポテンシャル流を用いており、その表現が不十分である。また堆積粒子の影響を無視している。
- 2) 粒子の粒径分布を考慮しておらず、実験粒子を球と仮定している。マグネタイトでは磁気凝集の効果が考えられる。
- 3) 付着率を1としている。

2-4 粒子軌跡の観察と初期粒子捕集効率^{9) 10)}

2-4-1 概説

初期比捕獲半径を実験的にもとめる方法としては前項の方法のほかに、粒子軌跡を観察する方法が考えられる。対象粒子が微細であることから同法には粒子速度や画面の広さに制約があるものの、粒子挙動の直接的な検証が可能であることから、粒子軌跡理論による粒子軌跡や比捕獲半径の計算値との比較について、流れ場表現に留意しながら検討を加えた。

2-4-2 実験装置と方法

実験装置は図 2-16 に示したものとほぼ同じであるが、粒子軌跡の観察はカメラではなくビデオ装置によった。実験粒子には常磁性のピロリン酸マンガ ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) を摩砕後沈降法により整粒したものを用いた。粒子の諸

表 2-4 ピロリン酸マンガンの諸元

平均粒径 $2b (\mu\text{m})$	10.4
密度 $\rho_p (\text{g/cm}^3)$	2.65
磁化率 $\chi (\text{emu/cm}^3/\text{Oe})$	1.95×10^{-4}

元を表 2-4 に示す。実験においては、この粒子の懸濁液をセルに上向流で供給しながら、粒子が細線に近づいていく軌跡を細線断面方向からTV-カメラにより追跡した。なお得られた軌跡はテレビ画面上における収差補正をした上で記録した。また流体速度は、細線から十分離れ一様流とみなせる地点における微細粒子の動きから決定し、粒子径は画面上で測定した。

2-4-3 結果と考察

本項では上記の観察により得られた粒子軌跡と初期比捕獲半径とを軌跡の計算結果と比較し、その整合性についておもに検討することとする。ここで流れ場表現としてはNavier-Stokes 式を用いるのが最も精密であることは言うまでもないが、同式は高勾配磁気分離法に関する理論上の種々の検討を加える場合においても、また工学的にみても取扱いがし

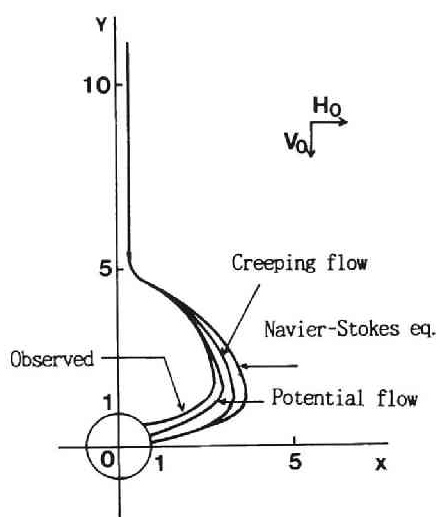


図 2-21 観察と計算による粒子軌跡の比較

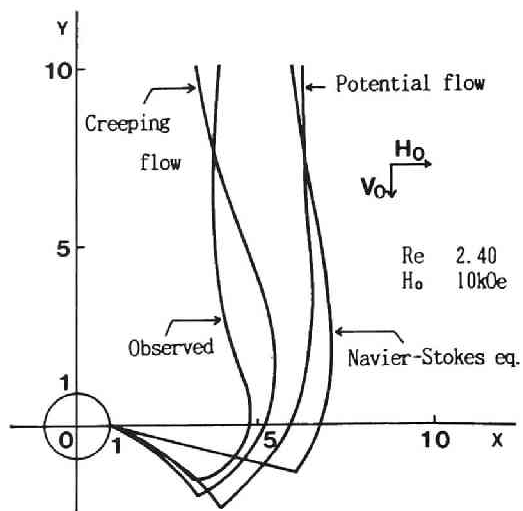


図 2-22 観察と計算による限界軌跡の比較
($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

にくく、その他の流れ場表現を用いた場合にどの程度実際の現象を把握しうるのかについても考究した。また、ここではヘマタイトを寄生強磁性粒子として取扱った。

計算及び観察により得られた粒子軌跡の比較の例を図 2-21, 2-22 に示す。図 2-21 は比捕獲半径が小さい場合において、各流れ場について観察結果の粒子出発点から粒子軌跡を計算し各軌跡を比較したものであり、このような条件下では各軌跡にそれほど大きな差はみられない。

一方、図 2-22 はピロリン酸マンガンの限界軌跡の観察結果と計算結果

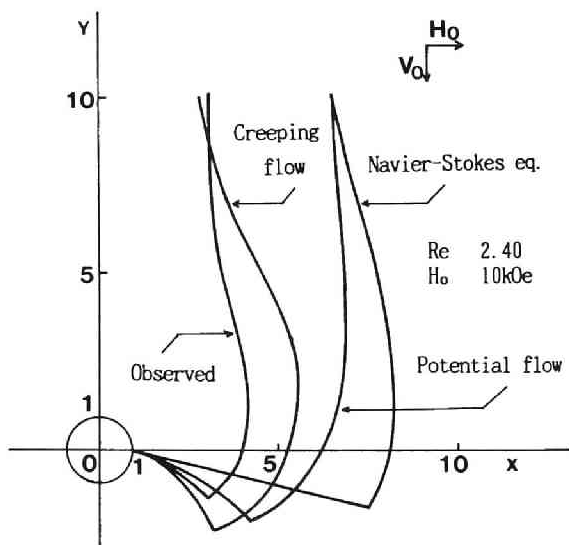


図 2-23 観察と計算による限界軌跡の比較
($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

とを比較したものである。観察した軌跡形状は細線遠方では Y 軸に平行であり、細線にかなり近づいてから X 軸の正方向にふくらみ、捕集されている。これはクリーピング流近似の軌跡とはかなり異なるものであり、特に細線遠方の挙動についてはむしろポテンシャル流近似のそれと比較的よく似ている。また Navier-Stokes 式による軌跡はポテンシャル流

表 2-5 ピロリン酸マンガンの比捕獲半径

条 件	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_e
$V_0 = 0.39 \times 10^{-2}$ (m/s) $Re = 2.38$	5.58	2.88	5.00	2.60~ 3.00	3.14
$V_0 = 0.50 \times 10^{-2}$ (m/s) $Re = 3.06$	5.10	2.25	4.25	2.40~ 2.80	2.94

λ_1 : ポテンシャル流近似で計算した値

λ_2 : クリーピング流近似で計算した値

λ_3 : Navier-Stokes 式より計算した値

λ_4 : 粒子軌跡の観察実験より求めた値

λ_e : 粒子堆積断面積の経時変化の観察実験より求めた値

近似とクリーピング流近似の両軌跡の中間的な形状となっている。このような各軌跡形状の傾向は図 2-23 のヘマタイトについてもほぼ同様であった。

表 2-5 に異なる流れ場表現を用いる計算及び観察によりもとめた粒子軌跡から得た各比捕獲半径 ($\lambda_1 \sim \lambda_4$) の比較例を示す。この表には参考のため第 2-3 節の堆積断面積の経時変化からもとめた値 (λ_e) も同時に示している。この結果より各比捕獲半径の値は、クリーピング流 (λ_2) < 観察値 (λ_4) < Navier-Stokes (λ_3) < ポテンシャル流 (λ_1) の順に大きくなっており、とくにポテンシャル流では観察値を約 2 倍近くも過大評価する値となっている。小田ら¹¹⁾の研究では、ポテンシャル流を用いた理論値はカメラとレーザー光線を用いた実験結果の 4~8 倍となっており、上記の著者の結果は、より理論値と実験値の差が小さい。これは観察にビデオ装置を用いたため流速をより正確に把握した成果と考えられるが、流れ場、粒子形状や粘性抵抗の表現に検討すべき点が残されていることを示唆している。また各比捕獲半径の値と Re 数との関係を図 2-24 に示す。実験値は、実験技術上の問題からせまい範囲の Re 域でしかもとめられていないが、おおよそ以下のことが言える。すなわち比較的低 Re 数の領域では、観察値 (λ_4) はクリーピング流を用いた場合 (λ_2) に

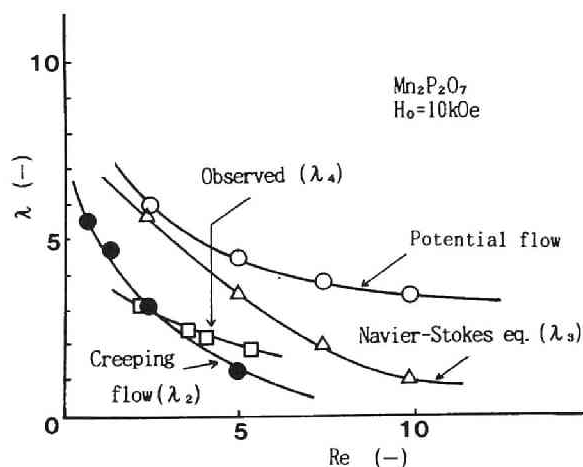


図 2-24 比捕獲半径に及ぼす Re 数の影響

近いが、Re数の増加とともに $\lambda_4 > \lambda_2$ となり λ_4 はNavier-Stokes式を用いた λ_3 に近づく傾向がみられる。ポテンシャル流近似を用いた場合 (λ_1) は λ_4 より常に大きく、このRe数域では常に約2倍程度過大評価することが予想される。

以上の結果については、実験結果にも流速や粒子径の測定などに誤差要因があり、これが計算結果に反映されるとともに、計算においても粒子を球径と仮定しているなどの問題があり、ただちに各流れ場を用いることの是非を決定しうるものではない。そのような意味からすると、こうした遷移領域の流れについては本節の最初に記述したように Navier-Stokes式を用いるのが適当であると言える。ここでは工学的な見地も加味して以上の結果をまとめ、各流れ場を用いて初期比捕獲半径を計算することに対する評価を行うと、以下のようなことが言える。

1. クリーピング流は通常 $Re < 1$ で用いるべき式であるものの、 $Re < 5$ においては比較的観察値に近い初期比捕獲半径 (λ) が得られる。ただし軌跡形状については観察結果と大きく異なり、また細線遠方において粒子軌跡が軸と平行にならないことから粒子出発点の位置によって λ の予測値が異なるとともに、どちらかと言うと λ 値を過小評価する傾向がある。

2. ポテンシャル流を用いた場合は、 λ の実験値を2倍程度過大評価する。捕集効率の定性的検討などにおいてポテンシャル流を用いることにとくに支障はないと考えられるが、 λ 値を過大評価しうることを考慮して利用する必要がある。

3. Navier-Stokes 式を用いた場合は、ポテンシャル流を用いた場合と同様に λ 値を過大評価する傾向が強いが、比較的Re数が大きい領域 ($Re > 5$) では観察値をよく再現することが予想される。

2-5 結 言

本章では初期粒子捕集効率をもとめる理論的方法として粒子軌跡理論について検討を加えるとともに、実験的に初期粒子捕集効率を求める2つの方法について研究した。得られた成果を以下に要約する。

第2-2節では各種流れ場を用いた粒子軌跡計算法を示し、系を支配する主要パラメータと流れ場の比捕獲半径 (λ) に及ぼす影響について計算により検討を加えた。

1. 計算による粒子軌跡、比捕獲半径 (粒子捕集効率) は、流れ場としてポテンシャル流、クリーピング流、Navier-Stokes 式を用いた各々の場合においてかなり異なり、粒子捕集効率の計算には流れ場の選択が重要であることが明らかとなった。

2. 主要パラメータの比捕獲半径 (λ) に及ぼす影響については以下のことが判明し

た。

- (1) 反磁場パラメータ k の影響は v_m/v_0 が小さい領域ではかなり大きく、 $k=1.0$ と 0.0 とでは λ は 5~6 倍も異なる。その影響が小さくなるのは $v_m/v_0 = 1 \sim 2$ となる場合である。
- (2) 重力パラメータ N_g の影響は数十 μm 以上の粒子については重要であるが、高勾配磁気分離法が通常扱うようなミクロン、サブミクロン粒子の場合はほとんど考慮しなくともよい。
- (3) 慣性パラメータ K は λ に大きな影響を及ぼし、一般的には慣性力の影響は重大である。しかし、水中の懸濁粒子を取り扱うときには通常用いる流速条件では考慮しなくともよいと考えられる。

第 2-3 節では磁性線への磁性粒子の堆積初期における堆積断面積の経時変化から比捕獲半径を実験的にもとめるとともに、第 2-2 節の方法によりもとめた理論値と比較した。

3. 実験値をもとめるのに必要な β 値（粒子の占有率）としては 0.24 という実験値を得、粒子堆積部はかなり空隙部が多い構造であることがわかった。

4. ヘマタイト粒子の比捕獲半径の実験値 (λ_e) は、ヘマタイトを常磁性粒子としてもとめた理論値の 60 数%以下であった。一方、ヘマタイトを寄生強磁性強磁性粒子として理論値 (λ_{t2}) をもとめると、実験を行った流速範囲のうち比較的流速が大きいものについては λ_e との整合性が比較的よいが、小さいものについては λ_e は λ_{t2} の 63% となり、全体的にみても理論値は実験値を過大評価する傾向にあった。

5. マグネタイト粒子の λ の実験値は理論値をはるかに上まわり、その形状が細長いことから粒径を 2 倍にとり計算しても $\lambda_e/\lambda_{t2} = 2.0$ 程度となった。これは β 値としてヘマタイトのそれを代用したことにもよるが、粒子自身の磁気凝集の効果も大きいと推察され、マグネタイト粒子に粒子軌跡理論を適用することにも問題があると考えられる。

第 2-4 節では、遷移領域下 ($1 < Re < 10$) の粒子軌跡と比捕獲半径 (λ) について、ビデオシステムによる観察結果と粒子軌跡理論による計算結果との比較、検討を行った。

6. 観察した軌跡形状は、流れ場としてポテンシャル流、クリーピング流、Navier-Stokes 式の数値解のいずれを用いても十分には一致しなかった。計算した軌跡のなかでは Navier-Stokes 式の数値解を用いたそれが最も厳密であることは言うまでもないが、以上のことより、流れ場表現以外にも粒子径の表現などのように軌跡計算を行う上での重要な誤差要因があることが示唆された。

7. 比捕獲半径 (λ) の観察値は、 $Re < 5$ の範囲において流れ場としてクリーピング流

を用いて計算した値に比較的近くなったが、粒子出発点の位置によって λ の計算値が異なる点が問題であった。ポテンシャル流を用いた λ 値は実験を行ったレイノルズ数の範囲では λ の実験値を2～2.5倍過大評価した。Navier-Stokes式の数値解を用いた場合も同様に λ 値を過大評価する傾向が強いが、比較的レイノルズ数が大きい領域 ($Re > 5$) では観察値をよく再現することが予想される。

上記5でも指摘したように流れ場としてNavier-Stokes式の数値解を用いた場合が最も厳密ではあるものの、これを用いて粒子軌跡計算まで行うことは必ずしも取扱いが容易ではない。ポテンシャル流を用いた場合は λ の計算値が理論値を2～2.5倍過大評価するものの、この点を考慮すればポテンシャル流を用いても工学的には利用可能な λ 値の予測を行いうると判断された。

[第2章の参考文献]

- 1) 寺島泰, 尾崎博明 : ろ材の界面動電位の測定とそのろ過に及ぼす影響の評価, 土木学会論文報告集, 第324号, 61 (1982).
- 2) 高橋幹二 : 基礎エアロゾル工学, 養賢堂 (1972).
- 3) H. Lamb : Hydrodynamics (6th ed.), Cambridge Univ. Press (1932).
- 4) P.J. Roache : Computational Fluid Dynamics, Hermosa Publishers (1972).
- 5) 寺島泰, 尾崎博明, 清水俊昭 : 高勾配磁気分離法 (HGMS) の水処理への適用に関する基礎的研究, 第18回衛生工学研究討論会講演論文集, 239 (1982).
- 6) 尾崎博明, 寺島泰, 清水俊昭 : 高勾配磁気分離法 (HGMS) における孤立磁性線上への磁性粒子捕獲について, 第36回土木学会年次学術講演会講演概要集 (II), 221 (1981).
- 7) S. Uchiyama, S. Kurinobu, M. Kumazawa, and M. Takayasysu : Magnetic Particle Buildup Process in Parallel Stream Type HGMS Filter, IEEE Trans. Magn. MAG-13 (5), 1490 (1977).
- 8) J.E. Nasset, I. Todd, M. Hollingworth, and J.A. Finch : A Loading Equation for High Gradient Magnetic Separation, IEEE Trans. Magn. MAG-16 (5), 833 (1980).
- 9) 西村和弘, 寺島泰, 尾崎博明 : 高勾配磁場中孤立磁性線による磁性粒子の捕獲に関する研究—粒子軌跡の観察を中心として, 第37回土木学会年次学術講演会講演概要集 (II), 193 (1982).
- 10) 寺島泰, 尾崎博明, 西村和弘 : 高勾配磁場中孤立磁性線による磁性粒子の捕獲について, 化学工学協会第48年会研究発表講演要旨集, 396 (1983).
- 11) 小田哲治, 中谷元 : 大勾配磁界中における磁性粒子の挙動観測, 昭和53年電気四学会連合大会講演論文集 [2] #50, 2-33 (1978).

第3章 磁性線上における磁性粒子の堆積と飽和捕集量に関する研究

3-1 緒言

磁性粒子が磁性線上に付着し堆積が進行するにつれて、磁性線の粒子捕集能力が低下してくる。こうした粒子堆積過程を調べることにより、フィルターによる粒子捕集の経時変化や捕集可能な物質量の推定に関する知見を得ることができる。磁性線上への磁性粒子の堆積過程、とくに弱磁性粒子のそれを明らかにし、その飽和捕集量（捕集量の最大値）をもとめる方法を確立することは、粒子の捕集効率をもとめることと同様に、高勾配磁気分離装置の設計、運転・操作の基礎として重要な項目である。高勾配磁気分離法に限らず一般のろ過操作における飽和捕集量に関する検討法としては、従来フィルター内をブラックボックスとして取扱い、経験的に予測する試みが多くみられる。本研究では、第4章で検討するようにこのような経験的な方法を援用しながらも、飽和捕集量をできるだけ理論的にもとめることを基本的立場とし、本章では磁場、流れ及び単一円柱状磁性線が互いに直交する系における、磁性線上への磁性粒子の堆積について理論的、実験的に検討を加えた。

第3-2節では、第2章で検討した粒子軌跡理論を用い、単一磁性線上における磁性粒子の堆積過程のシミュレーションを行い、粒子堆積の進行状況の把握に努める。第3-3節では力のつりあいモデルによる半理論的な飽和捕集量予測方法について述べる。第3-4節は本章で得られた結果の要約である。

3-2 粒子軌跡理論による堆積過程のシミュレーション¹⁾

3-2-1 概説

本節では、磁性粒子が磁性線上に捕獲され次第に堆積していく過程における堆積進行状況と堆積部の構造とについて、第2章で記述した粒子軌跡理論を用い、粒子の出発点から捕獲される点までの粒子の挙動を追跡する方法により検討した。

3-2-2 シミュレーション法

総数 100個の粒子を細線の遠方から順に流入させ、第2-2-5項に示した方法と同様の方法によりそれぞれの粒子の軌跡を計算することにより粒子の捕獲位置を定めた。シミュレーションにあたっては次の仮定をおいた。

- (1) 粒子はランダムに一個ずつ流入する。

- (2) 流入粒子は細線あるいはすでに付着している粒子に接触すれば捕集され、脱着及び再捕集はされない。
- (3) 流入粒子、堆積粒子の存在によって流れ場は影響されない。
- (4) 流れ場はポテンシャル流あるいはクリーピング流で近似する。

計算にあたっては、仮定(1)に従い、先の粒子が細線上に捕獲されるか流されるかしたあと、次の粒子を外部境界から一個ずつ合計 100個の粒子を流入させた。粒子の出発位置は流れの上流方向に細線径の12倍離れた位置とし、その横座標(図 2-1 ではx座標)は一樣乱数で与えた。粒子が捕集される最終位置は、粒子自体が有限の大きさを有することを考慮して、すでに捕獲されている粒子との距離が粒子半径より小さくなると、一つ前の計算結果から直線補間することによって定めた。仮定(3)については厳密には成立しないと考えられるが、第 2-3-3項でもとめた堆積部占有率(β 値)が0.24とかなり小さく堆積部分はかなりの空隙を有すると考えられることから、流れはその空隙部分も通過し、流れ場への影響は小さいとした。

3-2-3 シミュレーション結果

計算結果の一部を図 3-1(a) (b), 図 3-2(c) (d) (e)に示す。粒子の番号は付着順を表わし、また図中の()内の数値は発生させた100 個の粒子のうち捕集されたものの数を示している。流れ場をクリーピング流で近似した場合、粒子軌跡は図 2-9 (b)に示したように法線方向から細線に近づくので、堆積粒子は図 3-1 (a)のように不安定な構造を形成する。また流れ場をポテンシャル流で近似した場合でも、高 v_m/v_0 値での堆積形状(図 3-2 (e))は上記の図 3-1 (a)とほとんど同様に不安定な構造を示す。しかし、 v_m/v_0 が小さくなるにしたがい、成長のパターンが変化してくる様子を図 3-2 (c) (d) (e)から読みとることができる。すなわち図 3-2 (c) (d) では粒子の堆積がx方向だけでなくy方向にも進み、 v_m/v_0 が 1.0まで減少すると細線表面にそって粒子が並び、その粒子層の上に後続の粒子が堆積してくる。このような堆積過程は常識的に予測しうる実際の堆積過程とそれほど矛盾しないものであり、 v_m/v_0 が大きい場合とは明らかに異なるものである。 v_m/v_0 値によってこうした相違を生じるのは、低 v_m/v_0 値のときにポテンシャル流近似では粒子軌跡が細線表面に沿うようにして近づいてくことに起因すると考えられる。以上の計算結果はすべての条件における堆積過程を網羅したものではないが、このような簡単なモデルによっても少なくともポテンシャル流近似で v_m/v_0 が小さい時には、図 2-18 (a)に模式的に示したようなバタフライ状の堆積形状を比較的よく再現できている。またこの場合においても堆積部分が樹状構造をとり空隙部がかなり多くなっているが、この結果は第 2-3-3 項においてもとめた粒子占有率 β が0.24と比較的小さい値をとったことと対応する

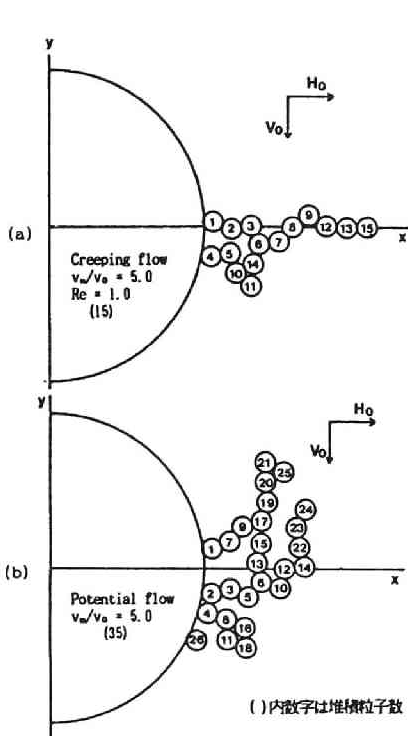


図 3-1 堆積過程のシミュレーション例
 (流れ場表現による相違)

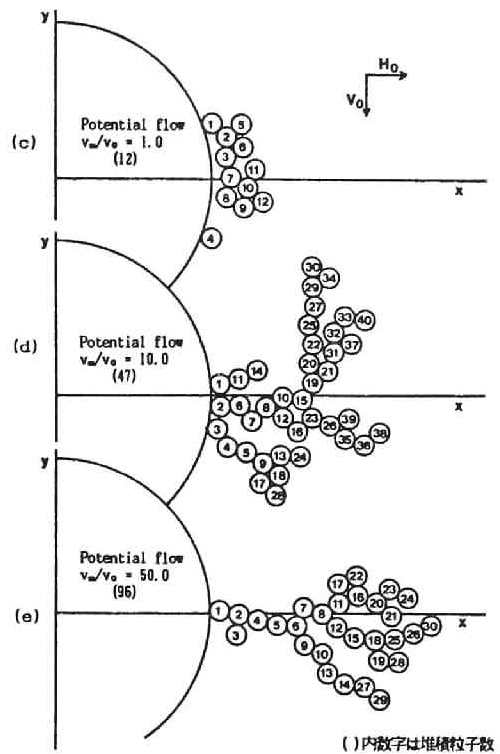


図 3-2 堆積過程のシミュレーション例
 (v_m/v_0 値による相違)

ものである。

本モデルの問題点としては、第 3-2-2項に示した (1)～(3) の仮定のうち、特に(2) (3)に若干の無理があることがあげられる。仮定(2)は「粒子は接触した位置で捕集される」というものであり、このような場合も十分考えられるものの、実際には、力学的あるいはエネルギー的により安定な位置まで移動すると考えるほうが合理的であろう。しかしながら、粒子の脱着・再付着の仮定を考えるためには、粒子の脱着時の抵抗力に關与する摩擦係数に相当するものを算定する必要がある、これは必ずしも容易な作業ではない。また仮定(3)に關連して粒子の堆積とともに流れ場を修正していくこともかなり困難をともない非實際的である。

以上のシミュレーション結果並びにその考察を総括すると、粒子軌跡理論を利用する本モデルは、粒子が比較的磁性細線の表面に沿うように近づく場合については、粒子が順々に付着していく堆積過程をうまく再現した。また、堆積部の空隙部分が多いというシミュレーション結果も実測のそれと対応したことから本モデルは堆積過程の追跡に一部有効であったが、より普遍的なモデルに修正するには限界があることも明らかになった。こうし

た結果をふまえ、工学的に重要な飽和捕集量予測については、磁性粒子に作用する力のつりあいを考えるモデルによる検討を次節で行うこととする。

3-3 磁性粒子堆積形状と飽和捕集量の予測²⁾

3-3-1 概説

磁性線上への粒子飽和捕集量をもとめるには前節のような粒子軌跡理論を用いる方法では限界がある。本節では従来の力のつりあいモデル³⁾をさらに発展させ、工学的に有効な飽和捕集量予測方法について考究する。ここでは磁場と流れ、細線が互いに直交する比較的計算しにくい系を取扱うこととし、飽和捕集量の簡易予測方法についても検討を加える。

3-3-2 力のつりあいモデルの概要

磁性線への堆積速度が0となる位置における粒子に作用する力の模式図を、粒子が円柱面上に静止している場合について図 3-3 に示す。粒子には外部から磁気力 (\vec{F}_M)、流体

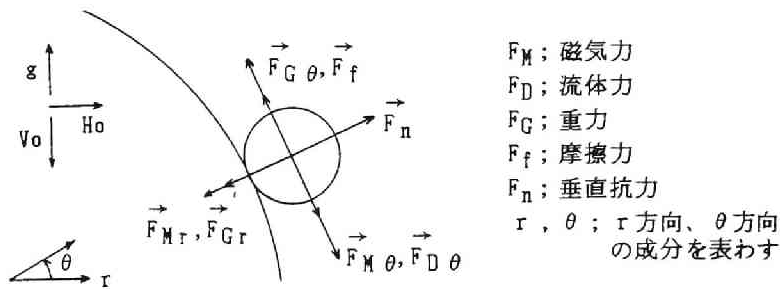


図 3-3 粒子に作用する力

力 (\vec{F}_D)、重力 (\vec{F}_G) が作用し、また磁性線と粒子間あるいは粒子同志の間にまさつ力が働くものとする、これらの力がつりあっている場合は粒子は磁性線近傍にとどまれる。しかし、粒子の位置が磁性線から遠くなると流体力が優勢となり、力のつりあいを保てなくなり下流側へおし流されることになる。上記の各力のつりあいの式はつぎのように表現される。

$$\theta \text{ 方向; } \vec{F}_{M\theta} + \vec{F}_{D\theta} + \vec{F}_{G\theta} + \vec{F}_{r\theta} = \vec{0} \quad (3-1)$$

$$r \text{ 方向; } \vec{F}_r - \vec{F}_{Mr} + \vec{F}_{Gr} \quad (3-2)$$

$$\vec{F}_{r\theta} - \mu \vec{F}_n \quad (3-3)$$

ここで各力の添字、 r 、 θ はそれぞれ r 方向、 θ 方向を表わす。また \vec{F}_n は垂直抗力、 \vec{F}_t はまさつ力、 μ はまさつ係数である。個々の力の数式表現は第2章において与えているが再度記述すると以下のである。ここで \vec{F}_b には球に働く抗力を考えStokes則に従うとした。なお前出した式についても便宜上新しい式番号を与えることとした。

・磁気力 (\vec{F}_M)

$$F_{Mr} = -4/3 \cdot \pi \chi_s H_0 M_s a^2 b^3 \left(\frac{k a^2}{r^5} + \frac{\cos^2 \theta}{r^3} \right) \quad (3-4)$$

$$F_{M\theta} = -4/3 \cdot \pi \chi_s H_0 M_s a^2 b^3 \frac{\sin 2\theta}{r^3} \quad (3-5)$$

・重力 (\vec{F}_G)

$$F_{Gr} = 4/3 \cdot \pi b^3 (\rho_p - \rho_f) g \sin \theta \quad (3-6)$$

$$F_{G\theta} = 4/3 \cdot \pi b^3 (\rho_p - \rho_f) g \cos \theta \quad (3-7)$$

・流体抵抗 (\vec{F}_D)

$$F_D = 6\pi\eta b v_t \quad (Re \leq 2a\rho_f v_0/\eta) \quad (3-8)$$

ここで、簡単のため流れ場としてポテンシャル流を用いると、 \vec{v}_r は以下のように表現される。

$$\vec{v}_r = -v_0(1 - (a/r)^2) \sin \theta \cdot \vec{i}_r - v_0(1 + (a/r)^2) \cos \theta \cdot \vec{i}_\theta \quad (3-9)$$

(3-4)～(3-8) 式を (3-1)～(3-3) 式に代入して解き、 r 、 θ をもとめれば粒子堆積部分の外形がもとまる。粒子の堆積が進むと流れ場に影響を与えうるが、堆積部分は粒子充填率が 0.24 程度と空隙部分が多いという実験結果（第 2-3-3項）から、流れへの影響は少ないとしてここでは流れ場の修正は行わなかった。なお、まさつ係数 μ の値は未知であり実験的にもとめることもできない。以下、本研究ではこの μ を一つの工学的なパラメータとして取扱うこととする。

3-3-3 粒子堆積過程と飽和堆積断面形の観察

(1) 実験装置と方法

用いた実験装置は図 2-16、2-17に示したものと同一であり、1本の磁性線(SUS430, $a = 400 \mu m$)を設置したセルに懸濁粒子を上向流で流し、磁性線上に磁性粒子が堆積して

いく状況をビデオカメラを用いて記録した。堆積形状はテレビ画面上に再生した画像を写しとり収差補正をしたあと確定し、それを用いて堆積断面積を計算した。磁性粒子にはピロリン酸マンガン ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 常磁性) とヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 寄生強磁性) を用い、後者は自発磁化が弱く、ここでは簡単のため常磁性として取扱った。これらの粒子は第2章で用いたものと粒径等が異なるため、それらの諸元を表 3-1 に示す。

(2) 観察結果

ピロリン酸マンガンとヘマタイトの堆積形状の観察結果を図 3-4, 3-5 に、また参考のためにマグネタイト (強磁性) のそれを図 3-6 に示す。これらの図では流速と重力の方向を図 3-3 とは便宜上逆にとっているが計算上は同じでありとくに支障はない。またこれらの堆積部分は細線の右側だけについて表示しているが図 2-10 にも示したように細線の左側にも磁性粒子の吸引領域があり、y 軸を対称軸として折り返したように左側にも堆積する。堆積形状は磁性粒子の種類によって異なり、強磁性のマグネタイト (図 3-6) については磁気力の影響が強いため、堆積部は流体抵抗抗力にさからって一定速度で横方向にのび捕集量が飽和に達することはなかった。(マグネタイトの堆積挙動についてはさらに第 7-2 節においても具体的に記述する。) 一方、ピロリン酸マンガン (図 3-4) については、常磁性であるために作用する磁気力がマグネタイトほど大きくなく、ほぼ吸引領域内で流れの方向にも堆積が進んでいる。またヘマタイト (図 3-5) の堆積形状は比較的ピロリン酸マンガンの場合とよく似ている。

ピロリン酸マンガンの堆積断面積の経時変化を

表 3-1 粒子の諸元

粒 子	2b (μm)	ρ_p (g/cm^3)	χ_m ($\text{emu}/\text{cm}^3/\text{Oe}$)
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	25.5	2.65	1.95×10^{-4}
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.6, 2.1	4.98	2.19×10^{-4}

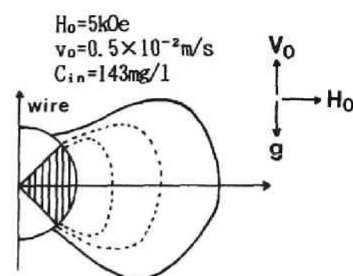


図 3-4 ピロリン酸マンガン ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) の堆積形状

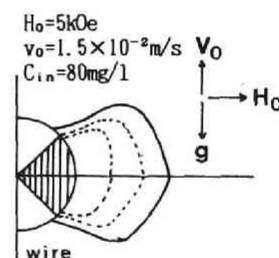


図 3-5 ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の堆積形状

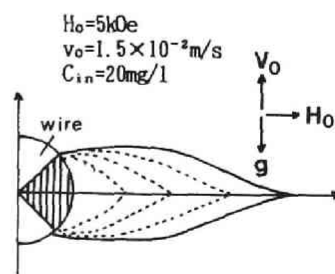


図 3-6 マグネタイト (Fe_3O_4) の堆積形状

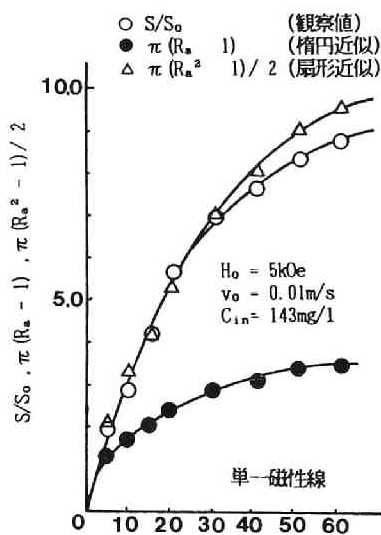


図 3-7 堆積断面積の経時変化
($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

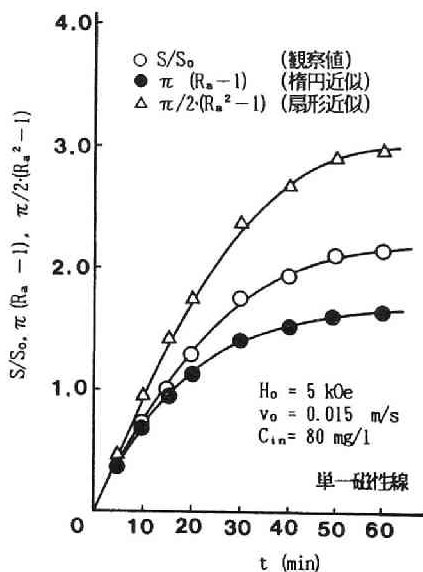


図 3-8 堆積断面積の経時変化 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

図 3-7 に示す。図中の丸印が実験結果であり、細線の片面における実測の堆積断面積 ($\frac{1}{2}S$) を細線断面積 (S_0) の $\frac{1}{2}$ の面積で除した S/S_0 で表示している。また同図には、堆積断面積の横方向 (x 軸方向) の長さを細線半径で除した無次元長さ (R_a ; 以下、堆積長さと呼ぶ。) を用いて、断面形をそれぞれ楕円 ($\pi(R_a-1)$), あるいは扇形 ($\pi/2(R_a^2-1)$) で近似したプロットも示している。この図によるとピロリン酸マンガンの堆積断面積は徐々に一定値に近づいていく様子がみられる。粒子がそれ以上堆積しなくなる時点における堆積部の一番外側の粒子についてはそれに作用する力がつりあっていると考えることができる。また経時変化していく堆積断面積は R_a を用いて扇形でほぼ近似することが可能であり、ピロリン酸マンガンについては R_a を知ることができればおよそその堆積断面積をもとめることができると考えられる。 R_a の簡易予測方法については後述する。

同様にヘマタイトの堆積断面積の経時変化を図 3-8 に示す。時間の経過とともに堆積断面積が一定値に近づいていく様子はピロリン酸マンガンの場合と同様であるが、その曲線は楕円による近似と扇形による近似の中間に位置しており、どちらで近似してもその精度はよくなかった。

3-3-4 飽和堆積断面形の観察結果と計算結果の比較

本項では弱磁性粒子の飽和堆積断面形について、第 3-3-3 項で観察した結果とそれを第 3-3-2 に示した方法に従いマラー法あるいはブレント法によりシミュレーションした結果

との比較を行う。

ヘマタイトに関する結果の比較を図 3-9 ($Re = 4.7$)と図 3-10 ($Re = 12.7$)に示す。これらの図は最大堆積長さ (R_a の最大値、以下 R_{am} と記す) がほぼ実験値にあうようにパラメータ μ を選択してシミュレーションしたものであり、図 3-9 では $\mu = 100.0$ 、図 3-10 では $\mu = 57.0$ とした。これらの計算結果は観察結果をかなりよく再現しているといえる。

一方ピロリン酸マンガンについては、図 3-11に示すように計算結果の方が下流側に大きくふくらんでおり、計算結果は実験結果をよく再現しているとはいえない。これはピロリン酸マンガンの粒子半径 ($7.75\mu m$) がヘマタイト ($0.8\mu m$ あるいは $1.05\mu m$) と比較してかなり大きいため、磁気力項よりも重力項が卓越し、下流側の磁気力の反発領域においても計算上は力がつりあうことに起因していると考えられる。この下流側の部分については粒子の限界軌跡が通過しないような領域にも多くの粒子堆積がみられ、「力のつりあいモデルからとめた堆積形状は、一度付着した粒子が細線から離れない限界を示すものであり捕集可能限界を表わすものではない。」という観点からは、とくに重力項が卓越する条件では、粒子軌跡モデル等の併用によるモデルの修正が必要であると考えられ、このような条件下では上記の力のつりあいモデルでは限界があることが明らかとなった。ただし高勾配磁気分離処理ではミクロンあるいはサブミクロン粒子を対象とするのが通常であり、その意味からは実際のモデルの利用に関しては大きな支障はない。

以上の結果から本モデルは、粒径が小さい粒子については、まさつ係数 μ をうまく選択することにより飽和堆積形状をかなりよく再現することができた。 μ をまさつ係数としてとらえると本来なら1以下の一定値をとるものと考えられるが、ここでは流れ場表現の不

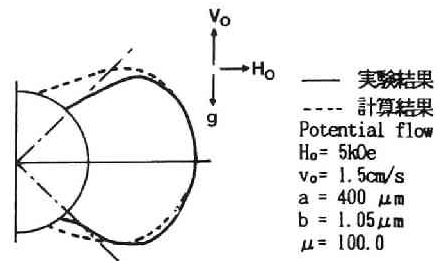


図 3-9 堆積形状 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $Re=4.7$)

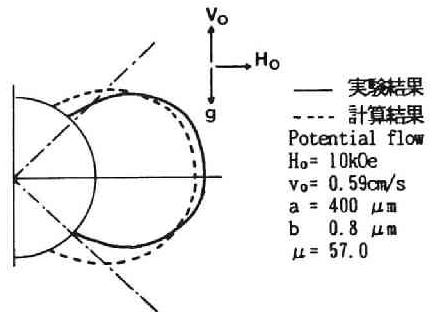


図 3-10 堆積形状 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $Re=12.0$)

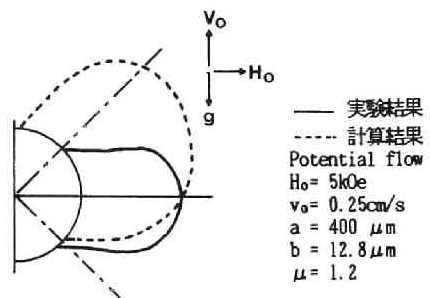


図 3-11 堆積形状 ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $Re=2.0$)

十分さや粒子の粒径分布の存在など、モデルの不正確な部分を調整するパラメータとして取扱った。この点において本モデルでは μ の本質について不明確さが残されているといえるが、上記の結果から飽和堆積断面形に対する力のつりあいモデルの適用は基本的には可能であると考えられる。

3-3-5 飽和堆積断面積及び最大堆積長さの予測法

図 3-9, 3-10では計算による R_{am} 値が実験値のそれにほぼ一致するように μ の値を選択して飽和堆積断面形の計算を行い、観察結果のそれとかなり一致させることができた。したがって粒形が小さい場合については、 μ の値が既知であれば逆に R_{am} を、しいては飽和堆積断面形すなわち飽和捕集量をもとめることができることが明らかになった。 μ の値は諸操作条件に応じて変化すると考える方が妥当であろうが、まず μ の値を含む計算条件を図 3-11あるいは図 3-9 と同じにして、それぞれ印加磁場またはレイノルズ数（流速）を変化させて R_{am} を計算した例を図 3-12, 3-13に示す。図 3-12の計算における飽和堆積断面積の形は図 3-11に示したように必ずしも妥当なものではなく、 μ の値も一定値を用いているので R_{am} の磁場依存性の曲線も必ずしも精度の高いものではないが、印加磁場の増加とともに R_{am} が増加する傾向は観察結果及び予想とも合致するものである。また図 3-13は、 $Re=4.7$ のときの R_{am} の観察結果にあわせて μ を算出し、その μ の値を用いて他のレイノルズ数における R_{am} を計算したものである。 R_{am} の計算結果はレイノルズ数（流速）

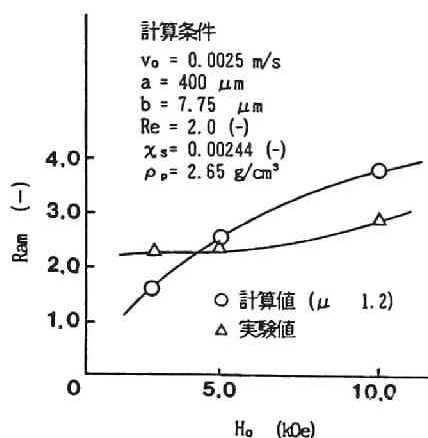


図 3-12 R_{am} の磁場依存性 ($Mn_{12}P_2O_7$)

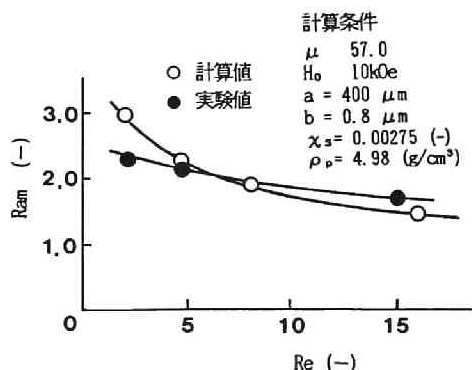


図 3-13 R_{am} の流速依存性 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

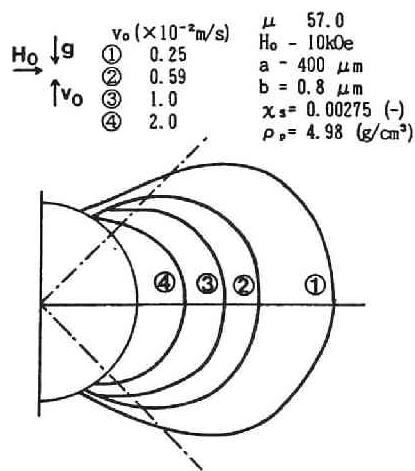


図 3-14 堆積形状の流速による変化

の増加とともに減少し、図 3-14に示すように飽和堆積断面形の計算値もまたレイノルズ数（流速）の増加とともに減少している。これは観察結果についても同様の傾向であるが、図 3-13の $Re=1.5$ では R_{am} の観察値は計算値より若干小さくなっている。このように μ が一つの操作条件の変化に対しては不変であるとしても上記のように R_{am} 等に及ぼす操作条件の影響をある程度定量化していくことが可能であり、ここで検討を行った条件の範囲では観察値と計算値の差は多くとも20～30%であった。

さらに正確に飽和堆積断面積（飽和捕集量）を予測するためには、諸操作条件（とくに流速や磁場強度）にあわせて μ の値を調整し、その値を用いて計算する必要がある。たとえば図 3-15は、飽和堆積断面形の観察結果と計算結果とがよく一致したヘマタイトの場合をとり上げ、図 3-13に示した観察結果と計算結果が一致するように選択した μ の値とそのときのレイノルズ数との関係を示したものである。この図を用いると任意のレイノルズ数に対応する μ の値から逆にその飽和堆積断面積が計算でき、このような手法により工学的には十分な飽和捕集量予測が可能であると考えられる。

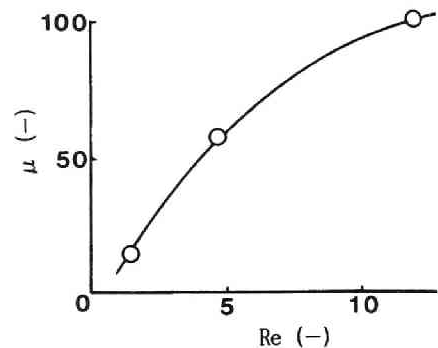


図 3-15 μ のレイノルズ数依存性（流速変化）

3-3-6 最大堆積長さ (R_{am}) の簡易予測方法

飽和堆積部の概形の計算は第3-3-2 項で示した方法による必要があるが、 R_{am} のみをまづもとめるのであれば、とくに粒子に作用する重力が流体抵抗力和比較して小さい場合、すなわち粒径が小さい場合については、重力の効果は小さいとして以下に示す方法によりその概略値を知ることができる。ここで、粒子に作用する重力が流体抵抗力の1/10になる粒子半径 (b) を流速0.59 (cm/s) 中にあるヘマタイト粒子 ($\rho_p = 4.98 \text{ g/cm}^3$) について計算すると、(3-7) (3-8) 式より $b = 8.2 (\mu\text{m})$ となり、本節の実験で用いたヘマタイト粒子 ($b < 2.1 \mu\text{m}$) について重力の効果を見捨てることは十分に妥当であるといえる。

粒子に作用する重力が比較的小さいとすると R_{am} が得られる位置では粒子に作用するまざつ力と流体力がつりあう。したがって、

$$\mu \cdot F_{mr} = F_{D\theta} \quad (3-10)$$

が成立する。(3-4) 式において r^5 の項は r^3 の項と比較して小さいため省略し、また (3-8) 式において v_r を一様流の値 v_0 で近似すると (3-10) 式は次の (3-11) 式となる。

(ここでポテンシャル流の場合、たとえば $r=2a$ の位置では $v_r = 1.25 v_o$ となり上記の近似は必ずしも妥当ではないが、 R_{am} の簡易予測を可能にするためにここでは許容することとする。)

$$\mu \cdot 4/3 \pi \chi_s H_o M_s a^2 b^3 / r^3 = 6 \pi \eta b v_o \quad (3-11)$$

ここで $r/a=R_{am}$ として R_{am} をもとめると

$$R_{am} = \mu^{1/3} \left(\frac{2}{9} \cdot \frac{\chi_s H_o M_s b^2}{\eta a v_o} \right)^{1/3} \quad (3-12)$$

$$= \mu^{1/3} \left(\frac{v_m}{v_o} \right)^{1/3} \quad (3-13)$$

となる。

図 3-9 に示したヘマタイト粒子の飽和堆積断面形について R_{am} を計算すると、 $\chi_s = 2.75 \times 10^{-3}$ (-), $H_o = 7.96 \times 10^5$ A/m, $M_s = 1.57$ wb/m², $b = 0.8 \times 10^{-6}$ m, $\eta = 1.0 \times 10^{-3}$ Ns/m², $a = 4 \times 10^{-4}$ m, $v_o = 0.59 \times 10^{-2}$ m/s, $\mu = 57$ (-) を (3-12) 式に代入することにより、 $R_{am} = 2.28$ が得られる。実測のそれは約 2.3 であり、概略的な計算によっていることから誤差が相殺されている部分もあると考えられるが、かなり実測値に近い値が得られた。また、他の流速についても図 3-15 を併用すれば同様に R_{am} を計算することができる。

このように R_{am} を簡易的に計算できれば、図 3-8 に示したように、ヘマタイト粒子についてはその飽和堆積断面積が R_{am} を用いて計算した扇形と楕円の面積の中間程度の値をとることから、およそその飽和堆積断面積を計算できる。またピロリン酸マンガ粒子のような常磁性粒子については、同様に R_{am} が計算できれば、図 3-7 に示したようにその飽和堆積断面積は、 R_{am} を用いてほぼ扇形で近似することによりもとめることが可能と考えられる。

3-3-7 配列磁性線における堆積断面積

第3-3-6 項までの磁性線上への磁性粒子の捕集に関する検討は単一磁性線に関して行ったものであり、そこで得られた知見はフィルターに関しても比較的充填率が小さく隣接細線の影響が少ない系に適用可能であると考えられる。隣接細線同志の堆積部が互いに近接したり、連結したりするような充填率が高い系については上記の手法や検討結果をそのままでは用いることができないと考えられるため、本研究では次章において過理論を用い

た検討を行うこととする。

図 3-16は、図 2-17に示したセル内に磁性線をセルの横方向に一行に2～4本配列（配列間隔は細線半径の10倍）した場合の堆積断面積経時変化を示したものである。複数本配列したときの堆積断面積は単一磁性線のそれよりも10～20%程度減少している。その減少量の大きさと配列数の関連については定量的には十分に説明し得ないが、減少理由としては、近隣の細線による磁場と流れ場の影響のほか、とくに粒子の堆積による局所的な流速の増加をあげることができる。図 3-16の場合については単一磁性線のそれより10～

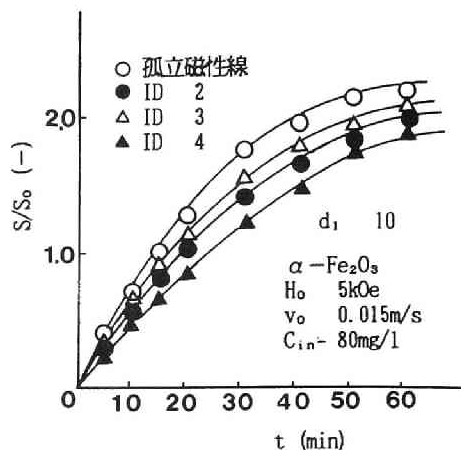


図 3-16 堆積断面積の経時変化に及ぼす磁性線配列の影響

20%程度減少しているだけであり、この程度の配列条件では、逆洗時間間隔の設定の面からは単一磁性線の堆積量から推算しても安全側でもあり実用上はあまり問題にならないと考えられる。さらに磁性線の間隔が小さい場合は粒子堆積による流れ場への影響も顕著となり、局所的な流速の増加が大きくなるために堆積断面積自体は減少するものと推定される。このような場合の堆積断面積をより正確に推定するためには、間隙部の流速分布を正確に記述する必要がある。またフィルターに閉塞部ができる場合をも含めて飽和捕集量を知るためには、次章において検討する過理論の適用が有効であると考えられる。

3-4 結言

本章では、磁性線上への磁性粒子の堆積過程の追跡とその飽和捕集量の予測について、粒子軌跡理論及び力のつりあいモデルの2方法により検討を加えた。得られた成果を以下に要約する。

第 3-2 節では、ランダムに流入してくる多数の粒子について、出発点から磁性線あるいは堆積粒子による捕獲点までの粒子挙動を粒子軌跡理論により追跡することにより、磁性粒子堆積過程をシミュレーションした。

1. ヘマタイト粒子を例としてとりあげた本シミュレーションによると、磁気速度と流体速度の比 (v_m/v_0) が大きくなると堆積形状は不安定な構造となったが、 $v_m/v_0 < 5 \sim 10$ ではヘマタイトのバラフライ状の堆積形状を比較的うまく再現できた。

2. シミュレーションした粒子堆積部は樹状構造をとり空隙部がかなり多くなったが、

この結果は第 2-3-3項においてもとめた粒子占有率 (β) が比較的小さい値をとったことと対応し、その意味においてシミュレーション結果は定性的に妥当なものであった。

3 本モデルは粒子の飽和捕集量については言及し得ないが、上記 1 及び 2 の結果から、特定の条件下における結果ではあるが、粒子が空隙部をつくりながら磁性線上に順々に堆積していく過程をうまく再現できた。

第 3-3 節では、力のつりあいモデルと粒子堆積部の観察実験により磁性線上への磁性粒子飽和捕集量の予測について検討を加えた。

4. 磁場、流れおよび円柱状細線が互いに直交する系において、磁性線上に磁性粒子が堆積していく状況を観察したところ、マグネタイト粒子（強磁性）は流れと直角の方向へ細長くのび、その堆積断面積が飽和に達することはなかった。一方、ピロリン酸マンガあるいはヘマタイトのような弱磁性粒子は流れの方向にも堆積したが、堆積断面積が時間経過とともに徐々に飽和に達する様子が観察された。粒子堆積の進行とともに経時的に変化する堆積断面積は、堆積長さ R_a を用いてピロリン酸マンガについては扇形でほぼ近似でき、またヘマタイトについては同様に R_a を用いて表わした扇形と楕円の面積のおおよそ中間の値をとることが明らかになった。

5 単一磁性線上における弱磁性粒子の飽和堆積断面形状は、粒子間の摩擦係数 (μ) をパラメータとする力のつりあいモデルを用いてシミュレーションすると、1 μm 前後の小粒径の粒子については実験結果をかなりよく再現することができた。したがって本モデルは重力項が卓越しない系の飽和堆積形状予測に有効であることがわかった。

6. μ 値を一定として最大堆積長さ (R_{am}) をシミュレーションすると、 R_{am} は印加磁場の増加とともに増加、また流速（あるいはレイノルズ数）の増加とともに減少し、観察結果と傾向的に一致した。 R_{am} の観察値と計算値の差は検討した条件範囲では多くとも 20～30% であった。

7 レイノルズ数を変化させたときの R_{am} について、 R_{am} の実験値とシミュレーション値が一致するように μ を設定すると、 μ はレイノルズ数の増加とともに増加する傾向があることがわかった。これより逆に、任意の Re 数に対応する μ の値から飽和堆積断面を計算することも可能となる。

8. 最大堆積長さ (R_{am}) の簡易予測方法を提示し、重力項が無視できる場合、 $R_{am} = \mu^{1/3} (v_m/v_0)^{1/3}$ で表示されることを示した。ヘマタイトの場合について R_{am} を予測すると、概略的な計算ではあるが実測値に近い値が得られ、上記 1 で得られた結果を用いるとおおよその飽和堆積断面積の値を得られることわかった。

9. セル内に磁性線を 2～4 本配列（配列間隔は細線半径の 10 倍）した場合の堆積断面

積は、単一磁性線のそれより10～20%程度減少することを実験により確認した。

[第3章の参考文献]

- 1) 寺島泰，尾崎博明，清水俊昭：高勾配磁気分離法 (HGMS) の水処理への適用に関する基礎的研究，第18回衛生工学研究討論会講演論文集，239 (1982)。
- 2) 寺島泰，尾崎博明，西村和弘：高勾配磁気分離法 (HGMS) における粒子堆積過程について，化学工学協会第18回秋季大会研究発表講演要旨集，477 (1984)。
- 3) J.A. Oberteuffer : Magnetic Separation: A review of Principles, Devices, and Applications, IEEE Trans. Magn. MAG-10 (2), 223 (1974)。

第4章 配列磁性線による磁性粒子の捕集と フィルター効率に関する研究

4-1 緒言

清浄な単一磁性線近傍における弱磁性粒子の挙動は粒子軌跡を追跡する粒子軌跡理論によって詳細に知ることが可能であり、磁性線上への粒子捕集効率についても多少過大評価する傾向があるものの、同理論によってかなり推定が可能であることを第2章において示した。高勾配磁気分離法に用いるフィルターは空隙率が大きいいため、単一磁性線に関して得られた知見もある程度は磁性粒子のフィルター内挙動に適用することが可能であるが、フィルター充填率が高まるとともに隣接細線の流れ場と磁場への影響が無視できなくなる。また粒子堆積が進行するにつれて粒子捕集効率も初期の状態から徐々に変化（低下）していく。本章では、配列磁性線並びに高勾配磁気フィルターの初期及び粒子堆積進行中における磁性粒子捕集効率予測ならびにフィルターによる粒子捕集、破過特性等について検討を加える。

第4-2節では、高勾配磁場中における配列磁性線近傍の磁性粒子挙動や粒子捕集効率について粒子軌跡理論及び粒子観察実験により検討を加える。第4-3節では磁性粒子のフィルターによる捕集実験を行い、得られた結果にろ過理論を適用して解析するとともに、前節の粒子軌跡理論による解析と関連させた考察を行う。第4-4節は本章で得られた結果の要約である。

4-2 配列磁性線における初期捕集効率の検討

4-2-1 概説

本節では、単一磁性線に関する粒子軌跡理論のフィルターへの適用とその限界について基礎的に考究するために、高勾配磁場中に複数本の磁性線を配置した場合の磁性線近傍における磁性粒子の挙動に関し、粒子軌跡計算法を示すとともに、計算により各種パラメータの影響を明らかにする。また流れの遷移領域における流れ場表現に注目した粒子軌跡、初期捕集効率の観察結果と計算結果との整合性等について検討を行う。本節の研究は第2章のそれと同様に個々の粒子の挙動を理論的、実験的に追跡していくものであり、現象をミクロな面から直接的に解明していこうとする試みである。

4-2-2 配列磁性線近傍における粒子軌跡の計算法

(1) 粒子の運動方程式

磁性線の配列形式には種々考えられるが、本節では取扱いが容易である図 4-1 に示すような一次元配列、矩形配列と後述するランダム配列を例にとり、それらの粒子軌跡の計算法について検討を加える。

ある特定の磁性線（この中心を原点とする）に接近する磁性粒子に磁気力 \vec{F}_M 、流体抵抗力 \vec{F}_D 、重力 \vec{F}_G が作用し、慣性力は無視できるとすると、粒子の運動方程式は第2章の単一磁性線の場合と同様に、

$$\vec{F}_M + \vec{F}_D + \vec{F}_G = \vec{0} \quad (4-1)$$

と表わされ、これを解くことにより粒子軌跡がもとまる。第2章の単一磁性線の場合について各力の表現を再記すると以下の式で表わされる。

$$\vec{F}_M = 1/2 \mu_0 \chi_s V \nabla (\vec{H} \cdot \vec{H}) \quad (4-2)$$

$$(\vec{H} = -\nabla U) \quad (4-2)'$$

$$\vec{F}_D = 6\pi\eta b(\vec{v}_r - \vec{v}_p) \quad (4-3)$$

$$(\vec{v}_r = (\partial\psi/\partial y - \partial\psi/\partial x)) \quad (4-3)'$$

$$\vec{F}_G = 4/3\pi b(\rho_p - \rho_f)\vec{g} \quad (4-4)$$

以上の式の中で磁性線を配列することによって単一磁性線の場合と異なってくるものは \vec{F}_M 、 \vec{F}_D 、すなわち U と ψ の表現であり、配列磁性線ではこの両者に隣接細線の影響を考慮しなければならない。

(2) 流れ関数と磁気ポテンシャルの表現

単一磁性線まわりの流れ場にポテンシャル流を用いると、図 2-1 に示した座標系では、流れ関数 $\psi(x, y)$ は(4-5)式により、また磁気ポテンシャル(U)は(4-6)式により表わされる。

$$\psi(x, y) = v_0 \{ x - a^2 x / (x^2 + y^2) \} \quad (4-5)$$

$$U(x, y) = H_0 x + kH_0 a^2 x / (x^2 + y^2) \quad (4-6)$$

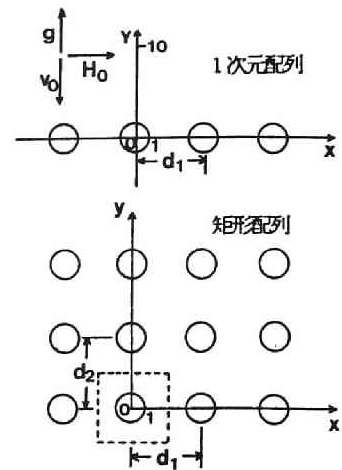


図 4-1 規則配列の形式

一方、無限矩形配列において流れ場にポテンシャル流を用いると、 ψ は一様流と個々の細線に対応するわき出しの重ね合わせとして次式で表わされる。

$$\psi(x, y) = v_0 x - v_0 a^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{x - nd_x}{(x - nd_x)^2 + (y - md_y)^2} \quad (4-7)$$

ここで、 n, m ; x 方向、 y 方向の磁性線の配列数、 d_x, d_y ; x 方向、 y 方向の磁性線間隔である。

磁気ポテンシャル U についても同様に次式で表わされる。

$$U(x, y) = H_0 x + k H_0 a^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{x - nd_x}{(x - nd_x)^2 + (y - md_y)^2} \quad (4-8)$$

(4-7) (4-8) 式において $m = 0$ とおけば一次元配列における、また ∞ のかわりに有限値を与えれば有限矩形配列における表現がそれぞれ得られ、これらの ψ, U から流体流速 \vec{v} と磁場 H を計算することができる。

低レイノルズ数領域の流れ場としてクリーピング流を用いる場合、(2-7) 式のような重ね合わせは保証されないため、フィルター充填率が小さいときは単一磁性線まわりのそれをそのまま用いることになる。クリーピング流の流れ関数は上記と同様に図 2-1 の座標系では次式で表わされる。¹⁾

$$\psi(x, y) = v_0 C_L \{ \ln(\sqrt{x^2 + y^2}/a) - \frac{1}{2} (1 - a^2/(x^2 + y^2)) \} x \quad (4-9)$$

$$C_L = 1/\{2.002 - \ln(\text{Re})\}$$

また低レイノルズ数領域でフィルター充填率が大きい場合は、桑原の流れを用いる方法が考えられる。桑原の流れはろ材がランダム充填されたろ層内の流れを表わす式であり、ろ材が円筒の場合、上記と同様の座標系における代表円筒まわりの流れはつぎの流れ関数によって表わされる。²⁾ ただしこの式中の座標 (X, Y) はそれぞれ細線半径 a で除して規格化したものである。

$$\psi(X, Y) = \{A/(X^2 + Y^2) - B - C \ln \sqrt{X^2 + Y^2} + D(X^2 + Y^2)\} X \quad (4-10)$$

$$\text{ただし、} A = \frac{1}{2} (v_0/\kappa) (1 - \xi^2/2)$$

$$B = -\frac{1}{2} (v_0/\kappa) (1 - 1/\xi^2)$$

$$C = v_0/\kappa$$

$$D = -\frac{1}{4} v_0/(\xi^2 \cdot \kappa)$$

$$\kappa = h + 1/\xi^2 - 1/(4\xi^2)$$

$$h = \ln(\xi) - 3/4$$

$$f = a^2/d^2 = 1/\xi^2$$

である。

桑原モデルでは、原点を中心とする半径 d の円、いわゆる桑原セル内を対象として考えており、(4-10) 式の有効域は桑原セル内、すなわち $1 \leq r \leq d/a$ ($=\xi=1/\sqrt{f}$) である。ここで $f=1/\xi^2$ はフィルター充填率であり、セル外周での流体の速度（流れの中心軸に平行な方向）は v_0 である。

桑原モデルは、ろ材がランダムに充填されたろ層内の流れを表わすには便利であるが、磁場についてはこのような系に適用しうるものはない。したがって本研究では無限矩形配列の場合の磁場表現を代表円筒に適用し粒子軌跡の計算を行った。この場合、円筒が無限配列されているろ層に桑原モデルを適用したことに相当する。

(3) 粒子軌跡の計算例とフィルター効率

磁性線の配列形式に従い、それらの流れ関数と磁気ポテンシャルを(4-2') (4-3') 式に代入して磁場と流体流速を計算し、これらと(4-1)～(4-4)式とをあわせて数値計算を行うと粒子軌跡が得られる。無限矩形配列において流れ場としてポテンシャル流を用いた場合の粒子軌跡計算例を図 4-2 に、また桑原流れを用いた粒子計算例を図 4-3 に示す。これらの図では細線半径を 1 とし、細線間隔を無次元化した d_1 ($=d_x/a$)、 d_2 ($=d_y/a$) で表示している。なお、本章の粒子軌跡の計算は 4 次の Runge-Kutta 法により行った。

単一磁性線の場合、得られた細線上に到達しうる粒子軌跡のうち、細線のはるか上流における横 (x) 座標が最大の軌跡を限界軌跡とよび、これに対応する x 座標を捕獲半径、さ

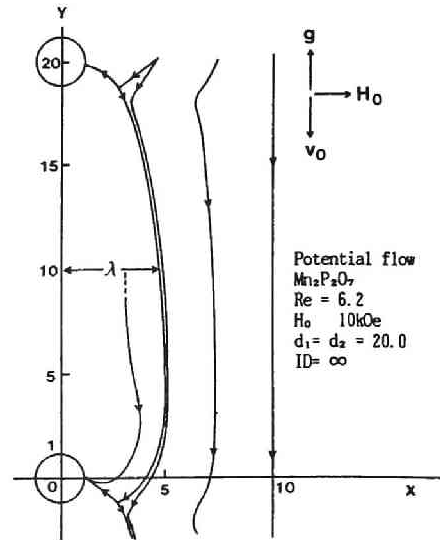


図 4-2 矩形配列における粒子軌跡の例

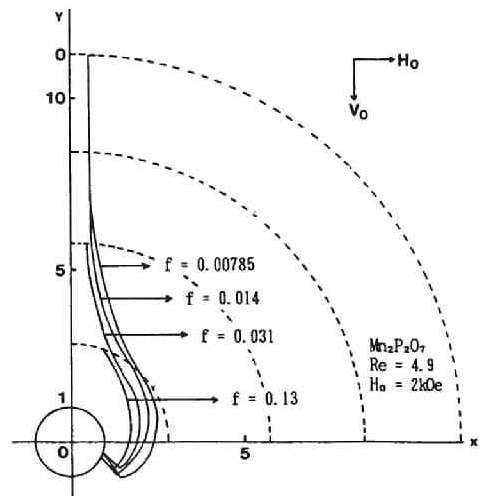


図 4-3 桑原流れによる無限矩形配列の限界軌跡

らにこれを細線半径 a で規格化した無次元数(λ)を比捕獲半径と定義した。(第1-3-2項) 単一磁性線まわりの軌跡の λ を与える y 座標としては細線半径の10倍程度をとることが多い。しかし、配列磁性線において細線間隔が細線半径の20倍以下ではそのようなとり方はできないため隣接細線との中の位置の y 座標で λ を与えることとした。また流れ場として桑原の流れを用いた場合の λ としては、限界軌跡と桑原セルの交点の x 座標をとることが考えられる。

比捕獲半径 λ がもたらればフィルターの初期吸収係数(α_0)は次式で与えられる。³⁾

$$\alpha_0 = 2f\lambda / (\pi a) \quad (4-11)$$

さらに粒子回収率は

$$R = 1 - \exp(-\alpha_0 L) \quad (L; \text{フィルター長}) \quad (4-12)$$

で与えられる。³⁾

4-2-3 比捕獲半径に及ぼす各種パラメータの影響⁴⁾

上記の計算方法を用いて、ピロリン酸マンガン(常磁性)を対象粒子として数値シミュレーションを行い、磁性線の配列間隔、配列数あるいはレイノルズ数等のパラメータが、比捕獲半径(λ)に及ぼす影響について検討した。なお、流れ場には(4-7)式で示したような重ね合わせが可能なポテンシャル流をおもに用いた。

(1) 細線間隔(d_1, d_2 ; x 方向, y 方向の無次元間隔。ただし、 $d_1 = d_x/a$, $d_2 = d_y/a$)

磁性線を矩形配列(2×2 配列)したときの d_1, d_2 と λ の関係を図4-4(ポテンシャル流)と図4-5(クリーピング流)に示す。

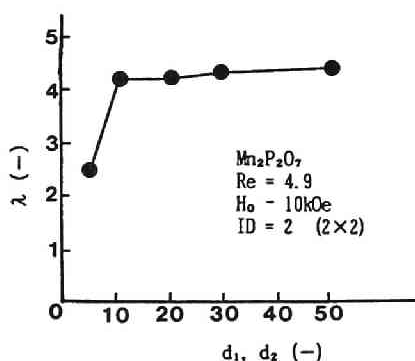


図 4-4 矩形配列における配列間隔と λ の関係(ポテンシャル流)

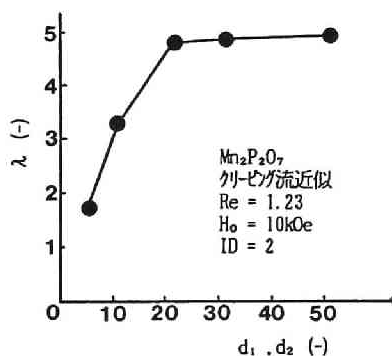


図 4-5 矩形配列における配列間隔と λ の関係(クリーピング流)

図 4-4 の $d_1, d_2 < 10$ で λ が急激に減少しているのは、図 4-4 における条件が単一磁性線の場合でも $\lambda = 4 \sim 5$ とかなり捕集効率が高くなる条件であり、 $d_1, d_2 > 10$ では隣接細線までの距離が大きいために λ がほぼその値を保っているのに対し、細線間隔 5 では横方向の隣接細線のために $\lambda < d_1/2 = 2.5$ に必然的に規定されてしまうためである。

一方、図 4-5 ではいずれの d_1 における λ についても $d_1/2$ よりもかなり小さいが、 $d_1, d_2 < 20$ で λ は急減している。図 4-4 では明らかではなかったが、このような現象は配列間隔が小さいとき隣接細線の影響による流れの圧縮効果の影響を強く受け、間隔が大きくなるにつれてその効果が弱くなるためと考えられる。この流れの圧縮効果の影響は、図 4-4 では少なくとも $d_1, d_2 > 10$ 、すなわち充填率が 3.1% 以下では顕著ではない。また図 4-5 では $d_1, d_2 < 20$ 、すなわち充填率が 0.79% 以上でその影響が表われている。したがって、条件にもよるものと思われるが、規則配列では充填率が 1% 弱になると隣接細線の影響が表われはじめると考えられる。

(2) 配列数 (ID)

矩形配列における配列数の λ に及ぼす影響を図 4-6 に示す。配列数の増加は λ に多少の影響はあるものの大きな影響は認められない。これは配列数が増加しても流れ場に与える影響が少ないこと、また磁性線と粒子間に作用する磁気力が短距離力であるために遠方の磁性線による影響が少なく、さらに磁気力には引力と斥力があり粒子の位置によってこれらの力が複雑に作用しあって互いに相殺されるため、実際には近隣の細線による磁気力が他のそれらよりも卓越することによるものと考えられる。

(3) レイノルズ数 (Re)

レイノルズ数の λ に及ぼす影響を図 4-7 に示す。細線間隔が $d_1 = 20.0$ と大きい場合単一磁性線と配列磁性の λ 値はほぼ同じであるが、ともにレイノルズ数の増加とともに減少する傾向を示している。

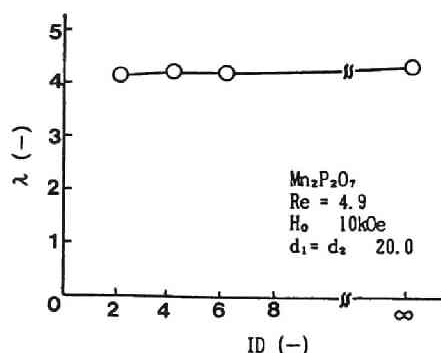


図 4-6 矩形配列における配列数と λ の関係 (ポテンシャル流)

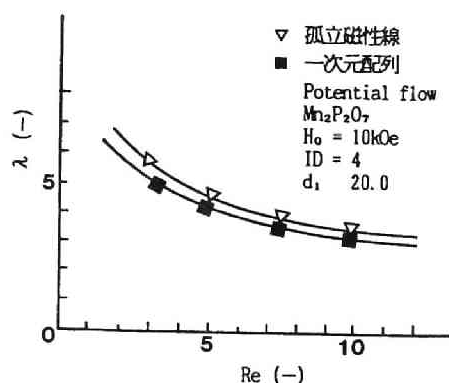


図 4-7 Re数と λ の関係

(4) 磁気速度と流体速度の比 (v_m/v_0)

v_m/v_0 の λ に及ぼす影響を図

4-8 に示す。 v_m は、粒子の運動方程式である (2-64), (2-65) 式中にも現われたように粒子運動を規定する重要なパラメータであり、速度の次元を有することから磁気速度とよばれ、次の (2-14) 式で表わされる。ここで磁気速度と流体速度の比 v_m/v_0 の値が大きいほど相対的に流体抵抗力よりも磁気力の方が卓越することになる。

$$v_m = 2 \chi_s H_0 M b^2 / (9 \eta a) \quad (4-14)$$

図 4-8 に示すように、単一磁性線の場合は v_m/v_0 の増加とともに λ は増加し続けるが、配列磁性線では一次元配列及び矩形配列ともに隣接細線の存在により v_m/v_0 が大きくなっても λ は微増するにとどまっている。したがって v_m/v_0 をむやみに大きくすることは得策ではなく、細線間隔との関連からある程度大きな v_m/v_0 を選択して操作するのが有利であると考えられる。

(5) 捕集効率 (Λ) に及ぼす充填率 (F) の影響

捕集効率 (Λ) は細線間隔 d_1 を用いて $\Lambda = \lambda / (d_1/2)$ で定義される。充填率 $F (= f \times 100)$ と Λ の関係を示す図 4-9 では、予想されるように Λ は F とともに増加し、 Λ は直線的に増加したあと一定値に近づいている。上記 (1) では F が 1 % 程度になると隣接細線の影響が表われはじめることを指摘したが、図 4-9 に関していえば F が小さい範囲の直線部分では隣接細線の影響が少なく、 $F > 1$ % で影響を受けはじめるとともに、曲線の傾きが小さくなる範囲 (F が 3 % で程度以上) で大きな影響をうけることを示していると考えられる。
 $F > 6$ % で Λ が一定値となっているのは、 $H_0 = 10 \text{ kOe}$ という粒子捕集に有利な条件であることから F の増加とともに λ が $d_1/2$ に達してしまっ

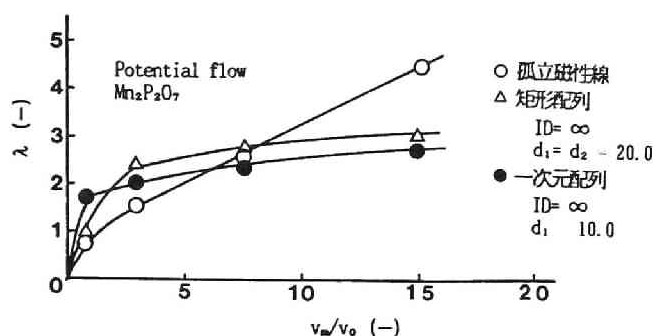


図 4-8 v_m/v_0 と λ の関係

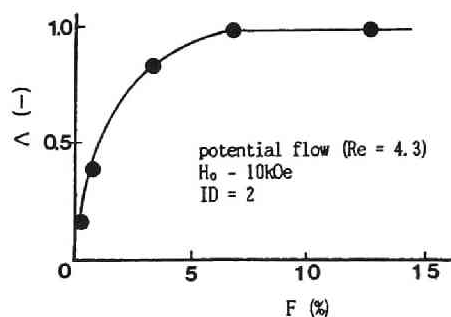


図 4-9 矩形配列における F と Λ の関係

ためであり、もう少し捕集しにくい条件では Λ が一定値となりはじめる F はさらに大きくなると考えられる。

図 4-10 は流れ場として桑原流れを用いた図 4-3 等の場合に関し、 F と Λ の関係を示したものである。この図では、 F の増加とともに Λ が増加し、しかも粒子が捕集されやすい条件 (Re 数が小) ほど Λ の増加率が大きいという、予想される傾向がよく表わされている。ただし、図 4-9 の曲線の傾向とは幾分異なっており、隣接細線の影響については顕著ではない。これは、 $H_0 = 2kOe$ という粒子が捕集しにくい条件下の計算結果であることにも起因している。桑原流れを用いる高勾配磁気分離法の粒子軌跡計算においては、桑原セル境界近辺の粒子軌跡が流れの中心軸と平行にならない場合があり Λ 値が実際より大きく評価されやすいこと、 $Re > 1$ の範囲では厳密には流れ場の修正が必要であることのほか、磁場の表現法などに問題が残されており、図 4-10 の計算結果も必ずしも厳密なものとは言い難い。しかしながら、桑原の流れを用いたこのような試みは高勾配磁気分離法に関する研究でははじめてであり、とくにランダムに配列された磁性線 (フィルター) における粒子の挙動の取扱いに有効であると考えられることから、さらに検討を進める必要がある。

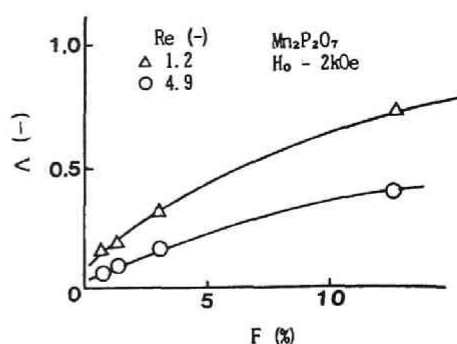


図 4-10 桑原流れを用いた場合の F と Λ の関係

4-2-4 粒子軌跡の観察結果と計算結果の比較 ⁵⁾

(1) 実験装置と方法

用いた実験装置と実験用セルは図 2-16, 2-17 に示したものとほぼ同じであるが、実験用セルには複数本の磁性線 ($a = 500 \mu m$ (SUS410)、あるいは $a = 250 \mu m$ (SUS430)) を、磁場 (紙面に垂直に印加、 $H_0 = 10kOe$) 及び流れと直交するようにセルにねじ込む方式で片持、水平に固定した。実験粒子にはピロリン酸マンガン粒子 (常磁性、 $\rho_p = 2.65 g/cm^3$ 、 $\chi_p = 1.945 \times 10^{-4} emu/cm^3/Oe$) を用い、この粒子を含む懸濁液を上向流 ($v_0 = 0.39 \times 10^{-2} m/sec$) で流しながら、磁性線近傍における粒子の挙動をビデオカメラに拡大撮影用接写レンズ (カメラ用) を装着して追跡した。なお粒子軌跡の計算にあたっては流体流速が必要であるため、細線遠方における粒子流速 (ただし軌跡観察を行った粒子の場合とセルの壁面からの距離はほぼ同じ) を観察によりもとめ、これをその実験条件下の流体流速とした。

(2) 結果と考察

流れの遷移領域において磁性線を一次元配列した場合の、観察による粒子の限界軌跡と計算によるそれとの比較を図 4-11, 4-12に示す。また両者の比捕獲半径の観察値と計算値の比較を表 4-1 に示す。

表 4-1 より比捕獲半径 λ については、とくにレイノルズ数が低い図 4-11の場合ではクリーピング流を用いて計算した λ 値が観察により得たそれと同じであり、一方ポテンシャル流を用いて計算した λ 値はいずれも理論値の方が観察値より約 30% 程度大きい。このような傾向は矩形配列 ($ID=2$, (2×2) , $d_1, d_2=20$) でも同条件ではほぼ同様であった。しかしながら図 4-11, 4-12にみられるように、軌跡形状についてはどちらの流れ場を用いても観察結果に合致するものではないが、ポテンシャル流を用いた軌跡の方が観察した軌跡に近く、 λ 値の比較のみから計算法の妥当性について議論することには問題があると考えられる。むしろ、ポテンシャル流による計算の方が上記のように λ 値を過大評価する傾向があるものの、その理論値との比が一定であるため工学的には使いやすと言える。

配列磁性線の粒子の限界軌跡を単一磁性線のそれと比較すると、とくに図 4-12にみられるように前者は後者よりも粒子が捕集される磁性線側に近づいており、こうした現象は隣接細線の存在により粒子の X 軸方向の運動の範囲がせばめられたこと、および流れの圧縮効果によると考えられる。また、矩形配列で細線間隔が小さく ($d_1, d_2=10$) になると図 4-13に示すように、観察結果は図 4-11, 4-12

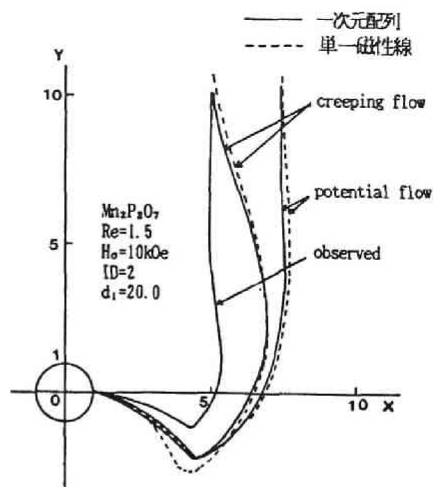


図 4-11 観察と計算による限界軌跡の比較 ($Re = 1.5$)

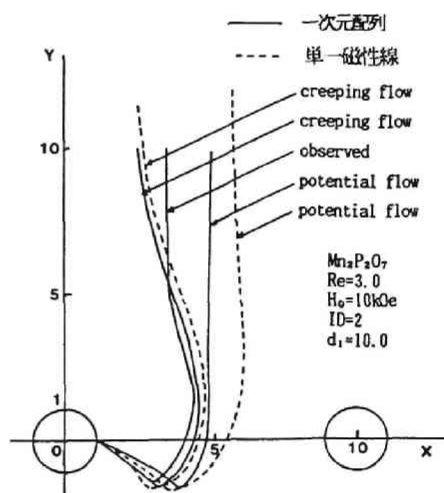


図 4-12 観察と計算による限界軌跡の比較 ($Re = 3.0$)

表 4-1 比捕獲半径の観察値と計算値の比較

Re (-)	d_1 (-)	λ_a / λ_c	
		ポテンシャル流	クリーピング流
1.5	20.0	0.70	1.0
3.0	10.0	0.69	1.4

λ_a : 観察値 λ_c : 計算値

と比較して軌跡のふくらみと細線後方へのまわりこみが少ないという特徴を有し、計算結果も必ずしも観察結果と同一の軌跡を描いてはいないものの同様の傾向を示した。

以上より、本節で示した配列磁性線近傍の粒子軌跡計算結果は、流れの遷移領域を扱ったこともあり実験結果と必ずしも一致するものではないが、磁性線を配列したときに予想される粒子の挙動をよく記述している。今後さらに種々の条件下で検討を加えることにより、より正確な粒子軌跡計算法と磁性線配列の粒子捕集に対する効果に関する、より定量的な知見が得られるものと考えられる。

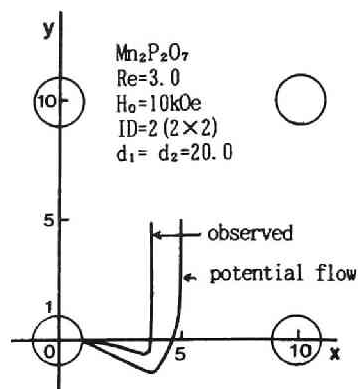


図 4-13 観察と計算による限界軌跡の比較 (矩研直配列)

4-3 フィルターによる磁性粒子捕集に関する解析と実験⁵⁾

4-3-1 概説

第 4-2 節で検討したようなミクロな手法による解析はパラメータを介さないため理論的には厳密であるが、ろ層におけるフィルター充填率が高い場合、またフィルターの磁性線配列がランダムの場合にはその解析にも限界がある。

本節では、強磁性あるいは常磁性粒子を対象としてフィルター捕集実験を行ない、その捕集特性、捕集効率、破過特性とそれらに及ぼす印加磁場、通水速度等の操作条件の影響を把握する。また得られた結果にろ過理論を適用して解析し、破過特性の推定あるいは初期捕集効率の値、粒子堆積にともなう捕集効率の変化の推定について検討を行う。本節の研究は前節のそれとは逆に、フィルター充填部をブラックボックスとみなしてその性能を解析するマクロな手法によっているが、前節のミクロな面からみた検討結果をも結びつけた検討も行なう。

4-3-2 ろ過理論による解析方法の概要

図 4-14に示すような厚さ Δz の微小体積要素において、磁性粒子の物質収支式、捕集速度式は次式のように与えられる。⁶⁾

$$\frac{\partial N}{\partial \tau} + v_0 \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (4-13)$$

$$\frac{\partial N}{\partial \tau} = \alpha v_0 C \quad (4-14)$$

ここに、 $C = C(z, \tau)$ は粒子濃度、 $N = N(z, \tau)$ は粒子比捕集量（フィルター単位体積当たりの捕集量）、 v_0 は表面流速、 τ は流体前面が $z = z$ に到達した時刻を基準にとり、 $\tau = t - z \varepsilon_0 / v_0$ (ε_0 : 初期空隙率、 t : ろ過時間) で定義されるろ過時間である。また α は吸収係数であり、砂ろ過におけるろ過係数に相当する。 α は一般に z, τ の関数であり、粒子の蓄積にともなって捕集効率が低下することから、 $N(z, \tau)$ の関数としては粒子特性に応じて次のような式を便宜的に用いる。

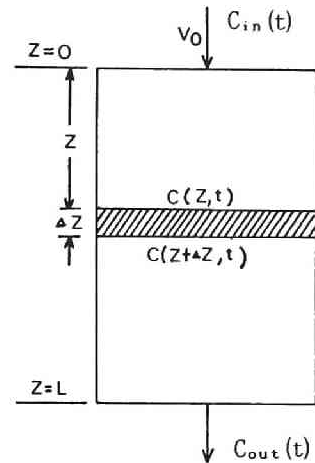


図 4-14 高勾配空気フィルターの断面図

$$\alpha = \alpha_0 \cdot G(N/N_s) \quad (4-15)$$

$$G(N/N_s) = 1 - (N/N_s)^p \quad (4-16)$$

$$G(N/N_s) = (1 - N/N_s)^q \quad (4-17)$$

すなわち G は、細線上への蓄積がないとき ($N=0$) に 1、粒子の付着堆積が進行して N が粒子比飽和捕集量 N_s に達したとき ($N=N_s$) に 0 となるように定められる。 α_0 は初期吸収係数であるが、(4-11) 式でフィルター充填率 (f) を用いて表わしたように、この値は初期比捕獲半径 λ_0 を介して次式により関連づけられる。

$$\alpha_0 = 2(1 - \varepsilon_0) \lambda_0 / \pi a \quad (\text{ランダム配列のときは } 2/3 \text{ 倍}) \quad (4-18)$$

したがって、 $G(N/N_s)$ は蓄積にともなう捕獲半径の変化を表わす関数と解することができる。ただしフィルターがワイヤメッシュの場合は細線の有効率を $1/2$ とすると

$$\alpha_0 = (1 - \varepsilon_0) \lambda_0 / \pi a \quad (4-19)$$

となる。(4-16) (4-17) 中の p, q はつぎのように決定しうる。

- (1) 粒子と捕集体との相互作用の強い場合 ($L \gg \ell$, L : フィルター長さ、 ℓ : 特性吸収長さ、 α の逆数)

フィルター内での濃度プロフィールはかなり急勾配であると考えられるから、破過開始時においては

$$N(0, \tau) = N_s$$

と仮定することができる。したがって、流入濃度 C_{in} に対する流出濃度 C_{out} の比は $N(L, \tau) / N_s$ に等しいとおくことができる。

さて、(4-14) 式をフィルター出口部 ($z=L$) に適用すると

$$\partial N(L, \tau) / \partial \tau = \alpha v_0 C_{out}$$

となるが、ここでろ過時間 τ を破過開始時以降にとると、上述の関係から

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{C_{out}}{C_{in}} N_s \right) = \alpha v_0 C_{out}$$

と書きかえることができる。この式を整理することによって次式を得る。

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{C_{out}}{C_{in}} \right) = \alpha \left(\frac{C_{in} v_0}{N_s} \right) \left(\frac{C_{out}}{C_{in}} \right) \quad (4-20)$$

ここで (4-15) 式および捕集特性を考慮して、 $G(N/N_s)$ として (4-17) 式を (4-20) 式に代入して両辺の対数をとると (4-21) 式となり、これより実験的に q を推定できる。

$$\log \left(\frac{1}{W} \frac{\partial W}{\partial \tau} \right) = \log \left(\alpha_0 \frac{C_{in} v_0}{N_s} \right) + q \cdot \log (1 - W) \quad \left(W = \frac{C_{out}}{C_{in}} \right) \quad (4-21)$$

(1) 粒子と捕集体の相互作用が弱い場合 ($L \ll \varnothing$)

この場合には、フィルター内の吸収係数は深さ方向に一定であり、ろ過時間だけの関数であると仮定することができる。したがって、(4-13), (4-14) 式より

$$\log \left(\frac{C_{out}}{C_{in}} \right) = -\alpha L \quad (4-22)$$

を得る。ここで、 $1 - (C_{out}/C_{in}) \ll 1$ と仮定すると、上式は

$$R = \alpha \cdot L \quad (4-23)$$

と書き表わすことができる。ここに、 R は回収率を表わす。

さらに、 $\alpha = \alpha_0 \{1 - (N/N_s)^p\}$ を基礎式の (4-14) 式に代入して解くと最終的に、

$$R = R_0 \{1 - (\tau / \tau_0)^p\} \quad (4-24)$$

を得る。ここに、 R_0 は初期の回収率を表わす。 τ_0 は $N_s / \alpha_0 C_{in} v_0$ で与えられる。(4-24) 式の対数をとるとつぎのようになる。

$$\log (1 - R/R_0) = p \log \tau - p \log \tau_0 \quad (4-25)$$

4-3-3 フィルターによる磁性粒子捕集実験

(1) 実験装置と方法

用いた実験装置の概要を図 4-15 に示す。電磁石はシングルヨーク型であり、その磁極間 (35mm) に非磁性の SUS304 製あるいはアクリル製のパイプを設置し、その中に円形に切断したワイヤメッシュ (SUS430 製、目開き 24 メッシュ、線の直径 $300\mu\text{m}$) をスペーサと交互に重ねあわせて充填してフィルター部とした。

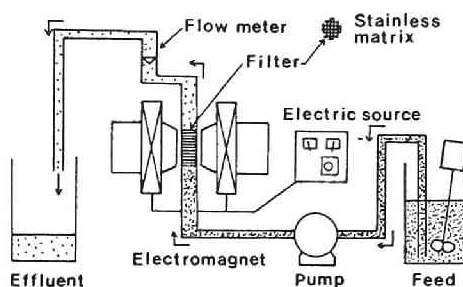


図 4-15 廃水処理用高勾配磁気分離装置

なお、フィルターの長さは最大 150 mm までとれ、その有効径は 22.7mm、充填率は約 0.1 である。処理実験は、表 2-1 に示した性状を有するマグネタイト（強磁性）あるいはヘマタイト（常磁性に近いが正確には寄生強磁性）を所定濃度に懸濁させた液に、さらに分散剤としてヘキサメタリン酸ソーダを 1% 濃度になるように添加し、これを上向流でフィルター部に通水する方式で行った。磁場はこの流れ方向に垂直に印加した。用いた粒子の磁気特性を図 4-16 (a) (b) に、またフィルターの磁化曲線を図 4-17 に示す。フィルターを通過した処理水は適当な時間ごとにサンプリングし、積分球式濁度計を用いてその SS（カオリン換算）濃度を測定し、あらかじめ作成しておいた各粒子濃度と濃度計の読みとの検量線より、その濃度を算出した。なお実験はそれぞれ操作条件を変化させて行い、ヘマタイトの場合、印加磁場 (H_0) = 1~10 kOe、表面流速 (v_0) = 4l~250m/hr、フィルター長 (L) = 1~15cm、原水濃度 (C_{in}) = 50~450mg/l とし、またマグネタイトの場合、 H_0 = 1~5kOe、 v_0 = 148~1184 m/hr、 L = 1~15cm、 C_{in} = 80~600 mg/l とした。ここで粒子の粒度分布および平均粒径は光透過式粒度分布測定器により、粒子およびフィルターの磁気特性は、振動試料型磁気測定装置 (VSM) あるいは垂直型ねじれ磁気天びん (MTB)

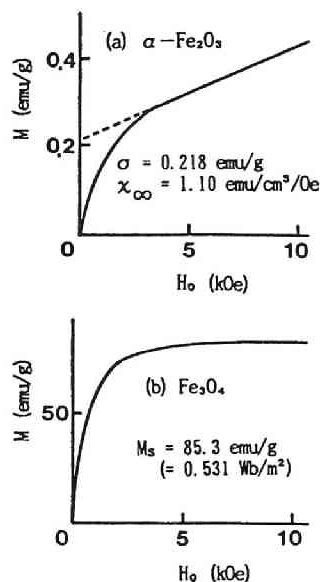


図 4-16 粒子の磁気特性

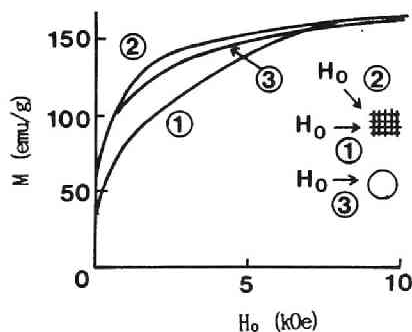


図 4-17 フィルターの磁化曲線

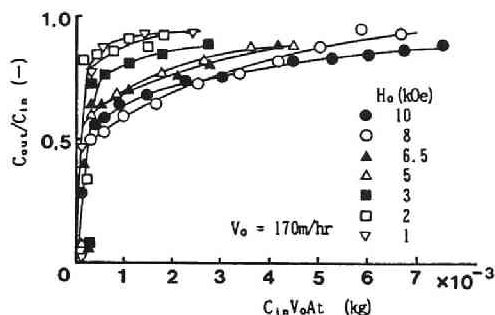


図 4-18 ヘマタイトのHGMS処理に及ぼす印加磁場の影響 (L=3cm)

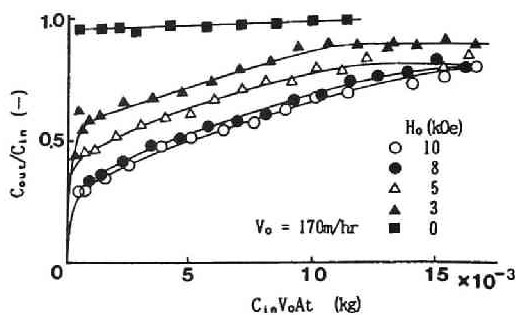


図 4-19 ヘマタイトのHGMS処理に及ぼす印加磁場の影響 (L=10cm)

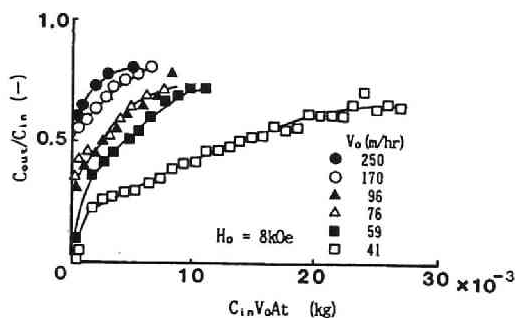


図 4-20 ヘマタイトのHGMS処理に及ぼす表面流速の影響 (L=3cm)

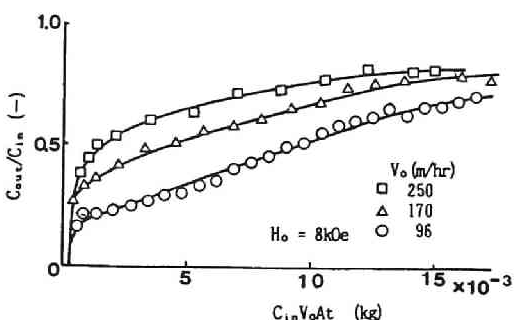


図 4-21 ヘマタイトのHGMS処理に及ぼす表面流速の影響 (L=10cm)

により、また粒子密度は比重びん法によりそれぞれ測定した。

(2) 実験結果とその解析

(a) 磁性粒子の破過特性

印加磁場、表面流速、フィルター長をそれぞれ変化させて得たヘマタイトの破過曲線を図 4-18～ 4-22に示す。図 4-18と図 4-19はフィルター長を 3cmあるいは10

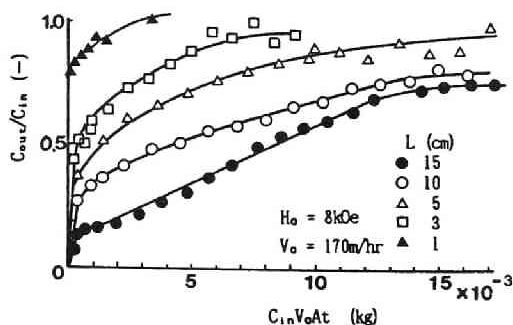


図 4-22 ヘマタイトのHGMS処理に及ぼすフィルター長の影響

cmとして印加磁場を変化させ、図 4-20と 4-21はフィルター長を 3cmあるいは10cmとして表面流速を変化させた。また図 4-22は印加磁場8kOe、表面流速170m/hr の条件でフィルター長を 1～15cmに変化させたときの破過曲線を示している。これらの図においては、実験結果相互の比較を容易にするために、縦軸には流出濃度 C_{out} を流入濃度 C_{in} で規格化

した流出率 C_{out}/C_{in} を、横軸にはフィルターを時刻 t までに通過した粒子総量 $C_{in}v_oAt$ (A : フィルター断面積) をとってプロットしてある。

以上の結果において例えば図 4-18 ($L = 3\text{cm}$) では印加磁場が高いほどヘマタイト流出率は全体的に小さくなっており、さらに L を 10cm とした図 4-19 でもこの傾向は同じであるが、フィルター長が長くなった分だけ同じ磁場強度でも流出率は小さく、すなわち除去率は高くなっている。これらの図の $H_o = 8\text{kOe}$ と 10kOe における結果が、後者において粒子流出率が若干小さいもののそれほど異なる理由は、図 4-17に示したように 8kOe 以上の磁場下ではフィルターの磁化がほとんど飽和値に達し、粒子に作用する磁気力の増加がそれほど大きくなりえないためと考えられる。このように図 4-18～4-22のヘマタイトの結果においては、予想されるように、印加磁場の増加あるいは表面流速の減少とともに、またフィルター長が長くなるにつれて流出率は小さくなっているが、いずれの場合もここでの実験条件の範囲では処理開始直後からかなりの流出がみられ、その後はほぼ直線的に C_{out} が増加している。この破過曲線の挙動から、フィルター内のヘマタイト濃度 C あるいは粒子比捕集量 N (フィルター単位体積当りの粒子捕集量) はフィルター入口からの距離 z によらずほぼ一様と見なすことができる。

一方、マグネタイトの破過曲線の例を図 4-23と図 4-24に示す。図 4-23は表面流速 296 m/hr 、フィルター長 3 cm の条件で印加磁場を変化させた場合の、また図 4-24は印加磁場 3 kOe 、フィルター長 3 cm の条件で表面流速を変化させた場合の破過曲線を示している。

マグネタイトの場合、破過にいたるまでの所要時間は条件によって相当異なり、予想されるように表面流速が小さいか印加磁場が高いほどこの所要時間は長くなって

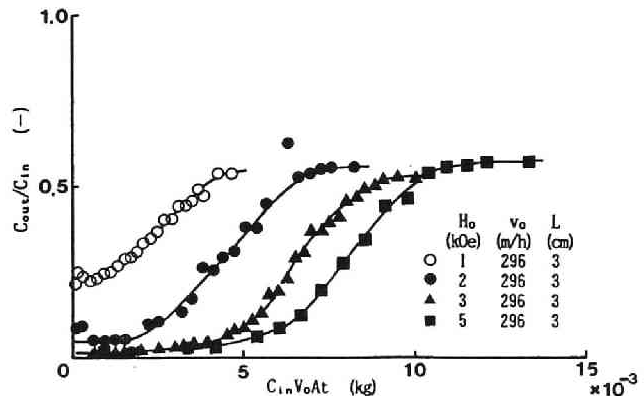


図 4-23 マグネタイトのHMS処理に及ぼす印加磁場の影響

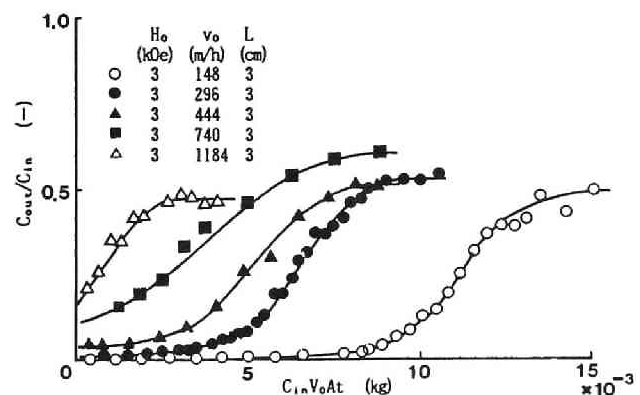


図 4-24 マグネタイトのHMS処理に及ぼす表面流速の影響

いる。これらの実験結果はフィルター長3cmのものであるが、長くなるにつれて破過までの所要時間はさらに長くなることになる。破過開始後の C_{out} の増加のしかたはヘマタイトの場合が幾分緩慢であるのに対してマグネタイトではかなり急激であり、破過にいたるまでのフィルター内のマグネタイ濃度 C あるいは比捕集量 N にはかなり分布があるものと推察される。これらの破過曲線の解析法あるいは粒子堆積にともなう捕集効率の変化の解析については後述する。

(b) 比飽和捕集量におよぼす操作条件の影響

ヘマタイトの比飽和捕集量 (N_s ; フィルター単位堆積当たりの捕集量の最大値) と印加磁場 (H_0)、表面流速 (v_0) との関係をそれぞれ図 4-25と図 4-26に示す。またマグネタイトの N_s と H_0 あるいは v_0 との関係をそれぞれ図 4-27と図 4-28に示す。なおこれらの N_s は前項の実験から得た破過曲線より図積分によってもとめた。

ヘマタイトの場合図 4-25より、 H_0 が 3~8kOeの範囲では N_s は H_0 に比例してほぼ直線的に増加していくが、8kOeを越えると N_s の増加傾向は鈍りはじめ、これ以上の磁場を印加しても粒子の捕集には徐々に有効ではなくなってくる傾向がみられる。また3kOe以下、とくに2kOe程度では N_s は非常に小さく粒子の捕集効果がほとんど期待できなくなることを示している。このようなヘマタイトの比飽和捕集量の磁場依存性については、ヘマタイトとフィルターの磁気特性から定性的な説明を行うことができる。ヘマタイトは純粋な常磁性体ではなく、いわゆる寄生強磁性体に分類され、その磁化曲線は図 4-16 (a) に示したよ

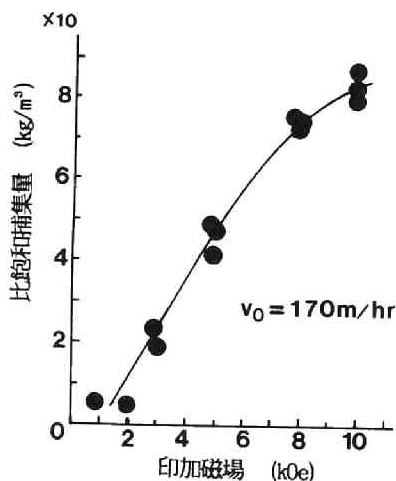


図 4-25 ヘマタイトの比飽和捕集量に及ぼす印加磁場の影響

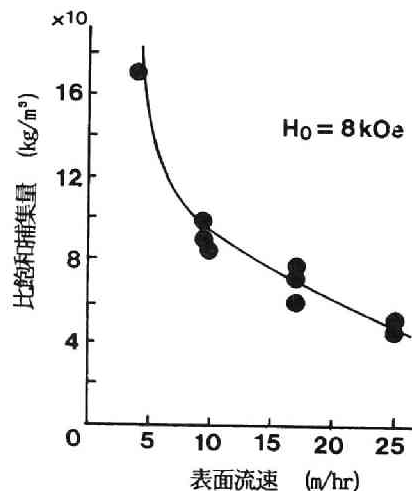


図 4-26 ヘマタイトの比飽和捕集量に及ぼす表面流速の影響

うに3kOe以上では勾配が一定となり常磁性体のような挙動を示すが、それ以下の磁場では磁場の低下とともにその磁化は急激に小さくなり強磁性体に近い応答を示す。また強磁性体であるフィルターの磁化は、図 4-17に示したように 7~8kOeでほぼ磁氣的に飽和に達する。以上のことから、2kOe程度以下ではヘマタイトとフィルターの両方の磁化が極めて小さいために、粒子に作用する磁気力が流体抵抗力などの力に抗して粒子を捕集体上に保持するのに十分な強さではなく、また8kOe以上になると、磁性細線の磁化も飽和値にかなり近づき捕集力である磁気力の増大がほとんど望めなくなるために図 4-25, 4-26のような傾向が出現すると考えることができる。

またマグネタイトの N_s の磁場依存性に関しては、図 4-27に示すように1kOeにおいてもヘマタイトの場合と比較して相当量の捕集がみられ、1~3kOeの範囲では磁場の増加とともに N_s がさらに増加するが、3kOe以上の N_s の増加は極めて小さくなる。この傾向は、マグネタイトの磁化曲線が図 4-16 (b) に示したように磁場の印加とともに急激に増加し、3kOeではほぼ飽和値に達することと対応している。

一方、 N_s におよぼす表面流速(v_0)の効果については、ヘマタイトとマグネタイトのどちらの場合でも N_s の値自体は異なるもののよく似た傾向を示し、図 4-26と図 4-28にみられるように高流速であるほど N_s が減少していく。これらの図より、ヘマタイトでは $N_s \propto v_0^{-2/3}$ 、マグネタイトでは $N_s \propto v_0^{-3/5}$ の関係がほぼ成立すると計算される。これらのうち、ヘマタイトの結果は第3章において検討した単一磁性線に関する結果(図 3-12, 3-13)に対応し、同様の傾向を示している。

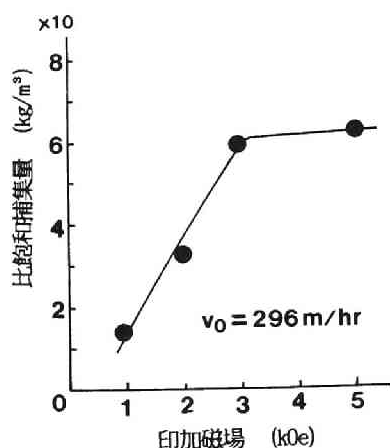


図 4-27 マグネタイトの比飽和捕集に及ぼす印加磁場の影響

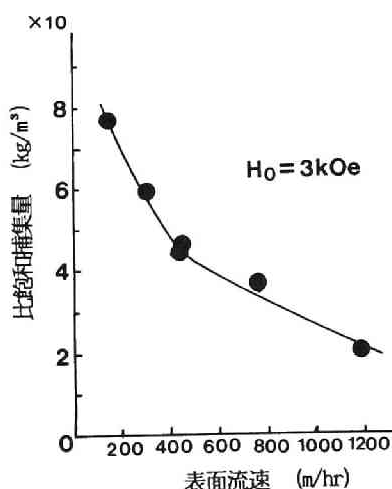


図 4-28 マグネタイトの比飽和捕集量に及ぼす表面流速の影響

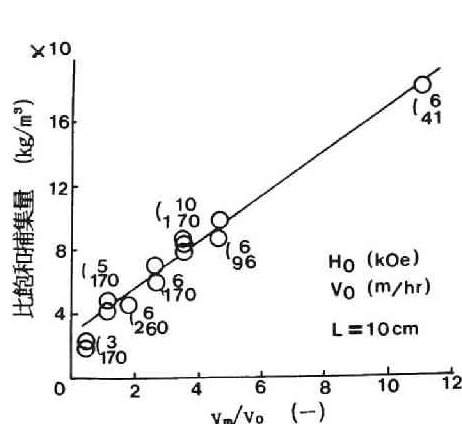


図 4-29 ヘマタイトの比飽和捕集量
と v_m/v_0 の関係

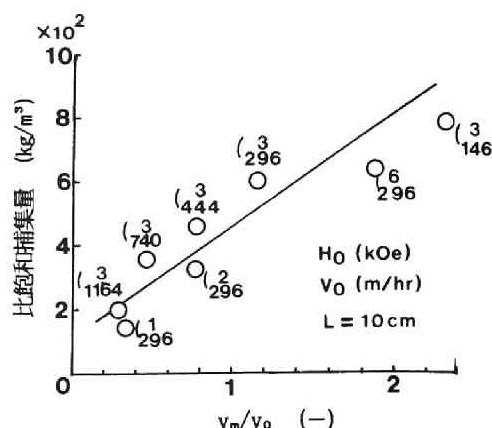


図 4-30 マグネタイトの比飽和捕集量
と v_m/v_0 の関係

ヘマタイトおよびマグネタイトの N_s と v_m/v_0 (v_m : 磁気速度、 v_0 : 表面流速) との関係を図 4-29 と 4-30 に示す。 v_m/v_0 は、直接的にはないがいわば $|F_m| / |F_D|$ (磁気力 / 流体力) に対応するものである。図 4-29 よりヘマタイトの場合 v_m/v_0 と N_s にはほぼ直線関係 (同図の場合、 $N_s = 13.6 \cdot (v_m/v_0) + 28.0$) が成立し、フィルターの相違により定量的な差は当然存在するが、基本的には N_s と v_m/v_0 間には定量的な表記が可能であることを示している。一方マグネタイトの場合の両者の関係 (図 4-30) についても、ヘマタイトの場合ほど相関は高くないがほぼ直線関係が認められた。

(c) 初期捕集効率とその粒子捕集に伴う変化

フィルターに磁性粒子を含む懸濁液を通水すると、フィルター内に粒子が捕集され時間の経過とともにろ過効率が減少し、破過が生じるとともにフィルター内における粒子捕集量も飽和に達する。図 4-31 と 4-32 に、実験よりもとめたヘマタイトの特性吸収長さ ℓ (吸収係数 α の逆数) のフィルター内粒子飽和度 (N/N_s) に対する依存性を、また図 4-33 と 4-34 にマグネタイトのそれらを示す。図 4-31 と 4-33 は印加磁場を、図 4-32 と 4-34 は表面流速を異ならせた結果である。ヘマタイトの場合 N/N_s がかなり大きくなるまで ℓ は比較的直線的に増加しているのに対し、マグネタイトの場合は、とくに捕集効率が低い条件において ℓ は放物線的に増加している。このような結果から、いずれにしても捕集効率は N/N_s とともに減少し、その特性が粒子の特性に依存することがうかがえる。

図 4-18 ~ 4-22 に示したヘマタイトの破過曲線を見ると処理開始直後からかなりの流出が見られ、その後はほぼ直線的に流出濃度 C_{out} が増加している。図 4-23 と 4-24 に示したマグネタイトの場合は初期には流出があまりみられず、破過点に達すると C_{out} は急激に増加した。そこで以下では、ヘマタイトは $L \ll \ell$ 、マグネタイトは $L \gg \ell$ として結果

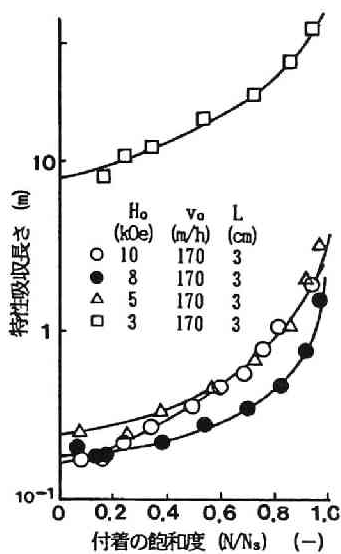


図 4-31 ヘマタイトの特性吸収長さと付着の飽和度 (印加磁場の効果)

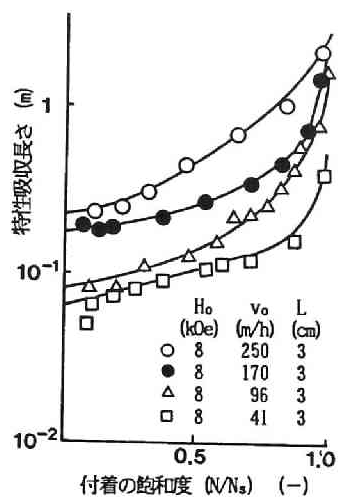


図 4-32 ヘマタイトの特性吸収長さと付着の飽和度 (表面流速の効果)

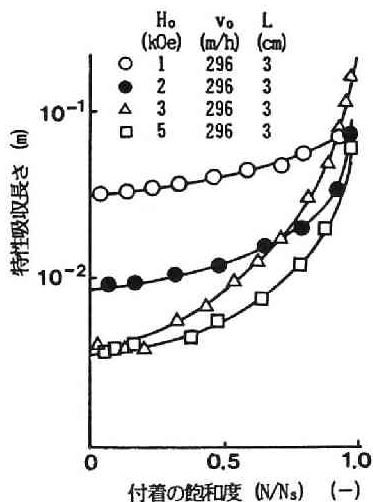


図 4-33 マグネタイトの特性吸収長さと付着の飽和度 (印加磁場の効果)

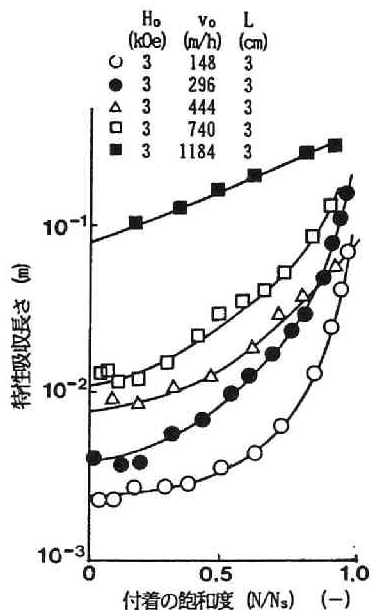


図 4-34 マグネタイトの特性吸収長さと付着の飽和度 (表面流速の効果)

を整理した。なお破過曲線はフィルターの捕集が飽和に達したと考えられる時点を超えてもパイプへの沈着等により $C_{out}/C_{in} < 1$ であることが多く、補正のためにヘマタイトでは未流出分を切り捨てて処理し、またマグネタイトでは、 C_{in} が時間とともに直線的に減少していくとした。

表 4-2 ヘマタイトの処理条件と p , λ 値の推定

No.	H_0 (kOe)	v_0 (m/hr)	$(v_m/v_0)_1$ $\times 10^{-2}$	$(v_m/v_0)_2$ $\times 10^{-2}$	α_0 (1/m)	p	λ_0 $\times 10^{-2}$	λ_0/λ_{t1}	λ_0/λ_{t2}
1	10	170	7.00	3.54	5.90	0.67	2.53	0.15	0.22
2	8	250	4.06	1.81	4.92	0.70	2.11	0.19	0.33
3	8	170	5.97	2.67	6.77	0.76	2.90	0.19	0.33
4	8	96	10.6	4.72	8.54	0.76	3.66	0.16	0.25
5	8	41	24.7	11.1	7.21	0.75	3.09	0.08	0.11
6	5	170	3.37	1.13	5.36	0.63	2.30	0.26	0.57
7	3	170	1.87	0.43	2.80	0.61	1.20	0.22	0.74

上記の第4-3-2 項に示した方法に基づいてもとめたヘマタイトの初期比捕獲半径 λ_0 及び粒子体積に伴う比捕獲半径の変化に関連する指数 p の値を表 4-2 に示す。 p の値は v_m/v_0 との間に一定の関係を見出せず、0.61~0.76の範囲にあった。 λ_0 は初期吸収係数 α_0 の値より(4-19)式を用いてもとめた。 λ_t は第2-2節で示した方法でもとめた単一磁性線における初期比捕獲半径(ポテンシャル流近似)の計算値であり、添字1は常磁性、添字2は寄生強磁性として計算した場合を意味する。 λ_t の計算においては、 K 、 N_g の値が微小であることから慣性力および重力を無視した。 λ_0 と λ_t との比較から、ヘマタイトを常磁性体と仮定する(実験値は理論推定値の約15~25%)よりも寄生強磁性として取扱う(同じく約20~50%)方が、当然ながら実験結果との適合性がよいが、いずれにしても実験値は理論によりもとめた推定値をかなり下回るという結果が出た。このことは、逆に λ_t から λ_0 、あるいは α_0 を推定しようとするとき実験値より2~5倍大きくなることを示している。第2章の結果からは、 λ_t は元来その実験値(観察値)を2~2.5倍過大評価する可能性があるものと考えられるが、そのことを考慮しても λ_{t2} は λ_0 を過大評価しすぎている。表 4-2 中の λ_0/λ_{t2} の値をみると、粒子捕集効率が高いと思われるもののほどその値は小さくなっており(例えば No 3, 4, 5)、 λ_t は単一磁性線の計算値であることから、図 4-4 にも示したように、こうした場合にとくに、 λ_t が隣接細線の存在により小さくなる効果が実際には表わされていないことの影響が強くでているものと解される。

またマグネタイトの λ_0 、指数 q の結果を表 4-3 に示す。 q は1.0 前後の値を示し、とくに印加磁場あるいは表面流速との相関性はみられなかった。 λ_0 の値はヘマタイトの場合よりも全般的に理論推定値 λ_t とかなりよく一致しているが、一部に λ_0 が λ_t を大きく上回る結果も現われている。このようにして実験結果からもとめられた λ_0 、 q の値

が正しく実際の破過特性を反映しているかどうかを調べるために、表 4-3 の No. 6 について、得られた α , q , N_s などの値を用いて逆に破過曲線を推定して実験結果と比較した。結果を図 4-35 に示す。プロットは最終的な C_{out}/C_{in} 値が

表 4-3. マグネタイトの処理条件と q , λ 値の推定

No.	H_0 (kOe)	v_0 (m/hr)	v_m/v_0	α_0 (1/m)	q	λ_0	λ_0/λ_t
1	5	296	1.88	236	0.94	1.01	0.97
2	3	1184	0.29	64	0.60	2.74	0.88
3	3	740	0.46	114	1.12	4.88	1.12
4	3	444	0.77	183	1.10	7.85	1.20
5	3	296	1.16	257	1.20	1.10	1.38
6	3	148	2.31	434	1.00	1.86	1.63
7	2	296	0.77	175	0.92	7.50	1.15
8	1	296	0.33	123	1.08	5.27	1.52

1.0 となるように補正した実験値を、実線は理論的に計算した破過曲線を表わす。 q 値等が正しく求められていれば当然のことであるが、 λ_0/λ_t が 1.6 と適合性が必ずしもよくないにもかかわらず、破過曲線はかなりよく一致している。

以上のように、単一磁性線における初期比捕獲半径からフィルターの捕集効率を予測しようとするとき常磁性粒子の場合特に 2~5 倍も過大評価する結果となったが、一方、本章で示した理論によればフィルター実験の結果を用いながら捕集効率の変化を定量的に表わすことが可能であった。

4-4 結 言

本章では配列磁性線あるいは磁気フィルターへの磁性粒子の捕獲過程、フィルター効率、粒子破過特性等について、粒子軌跡観察実験やフィルター実験および粒子軌跡理論や過理論による解析等について検討を加えた。得られた成果を以下に要約する。

第 4-2 節では、配列磁性線における粒子軌跡計算法を提示するとともに、粒子軌跡の観察を行った。

1. 配列磁性線において各種条件下で粒子軌跡のシミュレーションを行い、比捕獲半径

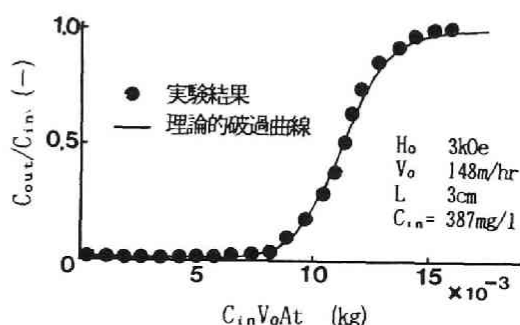


図 4-35 マグネタイトの破過曲線
(理論値と実験値との比較)

に及ぼす各種パラメータの影響について以下のことが明らかになった。

- (1) 磁性線の配列数の影響は少ないが、配列間隔の影響は大きく、流れの圧縮効果の影響をうけるとともに、とくに捕獲半径が大きい場合はそれが配列間隔に規定される。
- (2) 配列磁性線における比捕獲半径は、単一磁性線の場合と同様にレイノルズ数の増加とともに減少する傾向を示す。
- (3) v_m/v_0 （磁気速度と流体速度の比）については、大きいほうが粒子捕集に有利ではあるが、比捕獲半径の増加には限界があり、細線間隔との関連からある程度大きな v_m/v_0 を選択するのが有利である。
- (4) 粒子捕集効率が比較的高い場合、フィルター充填率（F）が 1% 以上になると隣接細線の影響が表われはじめ、F が 3% 程度以上になるとその影響が顕著になると推定される。

2 フィルター充填率が高くレイノルズ数が小さい領域では流れ場として桑原流れを用いて捕集効率を計算することが可能であり、ランダム配列された磁性線による粒子捕集効率をもとめるのに有効であると考えられるが、桑原セル境界近辺の粒子軌跡が流れの中心軸と平行になっていない点や磁場の式表現に問題が残る。

3. 流れの遷移領域において配列磁性線近傍の粒子軌跡の計算結果を比較したところ、軌跡形状については流れ場としてポテンシャル流を用いた方がクリーピング流を用いるよりは観察した軌跡に近い。比捕獲半径については、とくにレイノルズ数が低い場合は、クリーピング流を用いた場合のそれが観察値に近くなり、ポテンシャル流による計算値は全体的に過大評価する傾向が強いが工学的には用いやすい。

4. 粒子軌跡の計算結果は磁性線を配列することによって生じる軌跡の特徴をうまく表現することができ、本章で提示した計算法は十分に妥当性を有する。

第 4-3 節では磁性粒子のフィルター捕集実験を行い、ろ過理論による解析を試みた。

5. 強磁性および弱磁性粒子を用いて種々の操作条件下で高勾配磁気分離処理を行い、破過特性や処理効率、比飽和捕集量 (N_s) におよぼす操作条件の影響について以下の知見を得た。

- (1) ヘマタイト粒子の場合、印加磁場の増加あるいは表面流速の減少とともに、またフィルター長さが長くなるにつれて流出率は小さくなった。粒子の流出は処理開始直後から見られ、破過曲線の挙動から、フィルター内の粒子濃度および比捕集量はフィルター入口からの距離によらずほぼ一様とみなせた。
- (2) マグネタイトはフィルターによく捕集され、破過時間は表面流速が小さいか印加

磁場が高いほど長くなった。破過にいたるまでのフィルター内における粒子濃度及び比捕集量にはかなりの分布があるものと推定された。

(3) 比飽和捕集量 (N_s) は、ヘマタイトでは流速 (v_0) の $-2/3$ 乗に、マグネタイトでは v_0 の $-3/5$ 乗に比例した。

(4) N_s は磁場強度とともに増加し、フィルターの磁場が飽和に達すると一定値に近づいた。この結果を v_m/v_0 (磁気速度と流速の比) で整理すると、 $N_s \propto v_m/v_0$ の関係が認められた。

6. 上記のフィルター実験から得た破過曲線にろ過理論を適用することにより以下の知見を得た。

(1) 粒子堆積にともなう比捕獲半径の変化を表わす指数として、ヘマタイトでは 0.61 ~ 0.76 の値を、マグネタイトでは 1 前後の値を得、 v_m/v_0 値と一定の関係はみられない。

(2) 初期比捕獲半径の値を初期吸収係数より算出したところ、ヘマタイトのそれは理論値の $1/3$ 程度、マグネタイトについては両者の値は比較的良好に一致するという結果が得られた。しかし、この理論値は単一磁性線に関して粒子軌跡理論より計算したものであり、フィルターにおける理論値はより小さくなることが予想された。

上記のように第 2 ~ 4 章では、高勾配磁気分離法の磁性粒子捕捉に関し、ミクロ、マクロの両方の立場から理論的、実験的に研究を行った成果を示した。各章を関連させながらその内容を総括すると以下のようなものである。

第 2 章では粒子軌跡理論による単一磁性線における磁性粒子の初期捕集効率予測方法を示し、捕集効率に及ぼす流れの遷移領域における影響因子と各種流れ場表現の妥当性について検討を加えた。粒子軌跡理論より得た捕集効率値は、粒子軌跡の直接観察値より得た値あるいは初期の堆積断面積の経時変化より得た実験値を全体的に過大評価する傾向にあったが、工学的には流れ場としてポテンシャル流を用いた効率予測が可能であり、隣接細線の影響が少ない系では同理論を適用しうることを示し得た。

粒子捕集に関する予測では第 2 章で検討した効率予測とともに飽和捕集量予測が重要であり、第 3 章ではこの課題について研究を行った。第 2 章で検討した粒子軌跡理論を用いて単一磁性線上に堆積していく粒子挙動を追跡したところ、特定の条件下における結果ではあるが、粒子が空隙部をつくりながら磁性線上に順々に堆積していく過程をうまく再現できた。しかしながら、この方法では飽和捕集量予測については限界があり、高勾配磁気分離法が一般に取扱うミクロン以下の小粒径の粒子については力のつりあいモデルがその予測に有効であることを明らかにし、その手法を示した。また同モデルを用いる粒子堆積

部の最大堆積長さ (R_{am}) の簡易予測方法を提示し、実験によりもとめた R_{am} と飽和堆積断面積との関係から概略的な飽和堆積断面積については飽和捕集量が得られることを示した。磁性線を配列した場合の飽和捕集量は上記の予測値よりは若干小さくなるが、フィルターの逆洗の点からは安全側であり、充填率が低い系への同予測法の適用は工学的には有効であると考えられる。

高勾配磁気フィルターに対して第2、3章で展開した予測方法を直接用いることには無理があるため、第4章では配列磁性線並びに高勾配磁気フィルターの初期及び粒子堆積進行中における磁性粒子捕集について研究を行った。配列磁性線の初期粒子捕集効率は、フィルター充填率が3%以下であれば第2章で展開した単一磁性線に関する粒子軌跡理論をそのまま用いると推定されるが、充填率がそれ以上になると磁場や流れ場の重ね合わせが必要であることを計算により指摘した。ポテンシャル流を用いた配列磁性線における捕集効率の計算値は実験値を30%程度過大評価したが、この点を考慮すれば初期粒子捕集効率の予測は工学的に可能であると判断された。また充填率が高い場合についてはフィルターへの磁性粒子の捕集に関するデータを集積することにより粒子捕集挙動を明らかにし、重要な操作因子である流速及び磁場強度と比飽和捕集量との関係をもとめた。さらに実験的にもとめた粒子破過曲線にろ過理論を適用することにより、初期吸収係数から初期フィルター効率をもとめるとともに、粒子堆積にともなう比捕獲半径（捕集効率）の変化を表わす指数（ヘマタイトでは0.61～0.76、マグネタイトで1前後）を得た。これらの値を用いて逆に計算することにより破過曲線の推定が可能であり、これより粒子堆積にともなう捕集効率の変化並びに粒子飽和捕集量を定量的に表わす手段として、このろ過理論による方法は非常に有効であると判断された。ただし、粒子堆積進行時における粒子捕集効率を粒子軌跡理論のような直接的な方法を用い、より厳密にもとめるためには、流れ場の修正等の多くの課題が残されている。

[第4章の参考文献]

- 1) H. Lamb : Hydrodynamics (6th ed.), Cambridge Univ. Press (1932).
- 2) S. Kuwabara : The Forces Experienced by Randomly Distributed Parallel Circular Cylinders or Spheres in a Viscous Flow at Small Reynolds Numbers, J. Phys. Soc. Jap. 14 (4), 527 (1959).
- 3) J.H.P. Watson : Approximate Solutions of the Magnetic Separator Equations, IEEE Trans. Magn. MAG-14 (4), 240 (1978).
- 4) 寺島泰, 尾崎博明, 西村和弘 : 高勾配磁場における配列磁性線近傍の粒子挙動につい

て，第36回土木学会年次学術講演会講演概要集（II），847（1984）.

- 5) 寺島泰，尾崎博明，清水俊昭：高勾配磁気分離法(HGMS)の水処理への適用に関する基礎的研究，第18回衛生工学研究討論会講演論文集，239（1982）.
- 6) H.K. Collan, J. Jantunen, M. Kokkala, and A. Ritvos : Inversion of the Breakthrough Curve of A High Gradient Magnetic Filter, Int. Conf. Ind. Appl. Mag. Sep., 175 (1979).

応 用 編

(第5～7章)

第5章 フェライト法－高勾配磁気分離法による重金属処理に関する研究

5-1 緒言

前章までにおいては高勾配磁気分離法に関する理論的研究、すなわち磁性粒子の捕集効率と飽和捕集量の予測を中心とする検討を行ってきた。高勾配磁気分離法は鉄鋼排水の処理など、磁性物質の除去、回収については非常に有効な手段であり、第4章で得た知見はおもに理論面からの検討によるものであるが、そうした磁性物質を対象とする同法の応用にも適用しうるものである。

一方、第1-4節においても述べたように同法の応用範囲を磁性物質のみでなく非磁性物質にも広げようとする試みが従来から行われてきており、新しい技術として注目を集めている。本章以降においては、前章までで得られた知見も参考としながら、おもに非磁性物質を対象とする高勾配磁気分離法の水処理への適用について検討を加えることとする。

まず本章では、非磁性の溶解性物質にフェライト法を適用して強磁性物質に変換し、高勾配磁気分離法により固液分離する方法について研究を行った。

フェライト生成法は、大学や研究所などから排出される比較的少量の高濃度の廃水について適用され、優れた処理効果を示している。¹⁾ また本法では生成污泥量は必ずしも少なくない²⁾が、多種の有害重金属を同時に除去できるとともに、一般的には生成したフェライトからは重金属が溶出しにくいいため污泥処理が容易であるといわれている。したがって、本法は水処理法として注目すべき特徴を有しているが、磁気分離による生成フェライトの固液分離をも考慮した適正な条件下におけるフェライト生成が前提となる。

以下の第5-2節では、フェライト法の概要について述べる。第5-3節では、カドミウムを例にとり、温度やpH等のフェライト生成条件について検討を加え、フェライト生成に最適と思われる条件をもとめる。第5-4節では生成させたフェライトの溶出試験を行い、その安定性について確認する。第5-5節では、高勾配磁気分離法による生成フェライトの固液分離について検討する。第5-6節は本章で得られた結果の要約である。

5-2 フェライト法の概要

フェライトとは一般には、 Fe(III) の酸素酸塩である亜鉄酸塩の総称である。廃水中の重金属の除去技術としてのフェライト法は、元来すぐれたフェライトを作るための湿式製造法の研究開発過程で見いだされたものであり、生成物はフェライトの中でもスピネルフェライト(MFe_2O_4)と呼ばれるものである。Mは通常2価の金属イオンであるが、その一

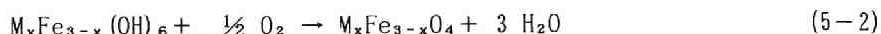
部が1価、3価、4価等のイオンで置き換えられたものもあり、全体としては一般に強磁性体の一種であるフェリ磁性を示す。

重金属含有廃水を処理対象とするフェライト法の一般的な処理行程を、図 5-1 に示す。廃水に FeSO_4 、 FeCl_2 のような第1鉄塩を添加し、 $60\sim 70^\circ\text{C}$ に加熱してから NaOH のようなアルカリを加えて pH を9～11にしたあと液中に空気を吹き込むと、以下の(5-1)(5-2)の2段階の反応で Ni 、 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Pb 、 Mn などの重金属イオン（便宜上 M^{2+} とする）のスピネルフェライト($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ， $0 < x \leq 1$)が生成する。³⁾

1) 中和反応



2) 酸化反応



本法により除去されるイオンとしては前述したもののほか、 Mg 、 Ca 、 Al^{3+} 、 V (Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ)、 Cr (Cr^{3+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ または CrO_4^{2-})、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 As (AsO_2^- 、 AsO_4^{3-})、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 I^{+} などがあげられている。³⁾ の中には従来 Hg^{2+} も含まれていたが、還元性物質の存在化で揮散するために廃水処理では実際にはフェライト化されず、あらかじめ回収する方法がいくつか考えられている。フェライト法の除去機構は、主として上述したスピネルフェライトへの組込みであるが、そのほかにも Fe^{2+} によるイオンの還元、生成フェライトへの吸着、 Fe^{3+} との置換固溶、水酸化物あるいは鉄との難溶性塩とフェライトとの共沈など、複雑な機構が並行して起っていると考

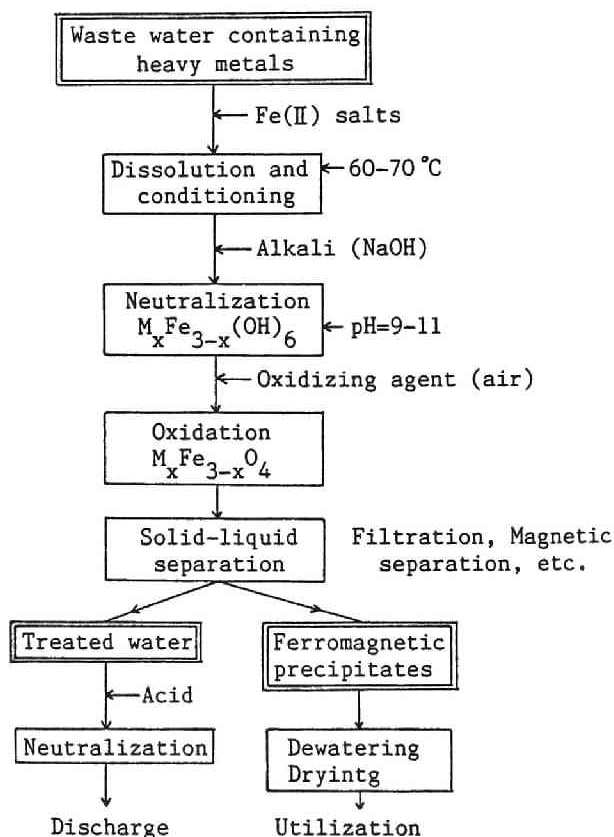


図 5-1 フェライト法の処理工程^{3) 4)}

えられ、イオンがスピネルフェライトへの組込み以外の機構によって除去された場合は再溶出の可能性が生じる。フェライト法を重金属等の廃水処理に適用する場合には、生成フェライトの粒径及び磁化ができるだけ大きく、またそれからの重金属の溶出が少ないものが望ましい。

5-3 フェライト法によるカドミウムの処理条件の検討⁵⁾

5-3-1 概説

共沈反応によれば第一鉄塩よりマグネタイト (Fe_3O_4) が生成することは実験的にも確認されているところであるが、生成粒子の粒径は 100 Å 以下と微細である。⁶⁾ また、温度や pH 条件によっては $\alpha\text{-FeOOH}$ (反強磁性) や $\gamma\text{-FeOOH}$ (強磁性) などが生成する。⁷⁾ 前述のように、フェライト法による重金属処理では重金属のスピネルフェライトへの組込みが第一義であり、粒径が比較的大きく磁化が高いスピネルフェライトの生成法の確立は固液分離と污泥処理の面から不可欠である。

本節ではカドミウムイオンを例にとり、温度、pH、中和・酸化時間などのフェライト生成条件が生成粒子の粒径や磁化に及ぼす影響について実験的に検討し、その最適条件と反応時間の短縮化について考究した。

5-3-2 実験装置と方法

実験には図 5-2 に示す容量 1 ℓ の五ツ口フラスコを反応器として用いた。本容器の各口にはそれぞれ pH 電極、ORP 電極、曝気用ボールフィルターと水銀温度計、攪拌用インペラーを挿入し、また反応中の蒸発による液量減少をふせぐために玉入り冷却器を接続した。曝気用配管の途中にはフロート流量計およびコックを設置し、ガス流量を 0 ～ 3,000 ml/min の範囲で変化させることができるようにした。攪拌用インペラーは長さ 50mm のテフロン製である。なお容器本体はマントルヒータ上に設置して温度を調整した。

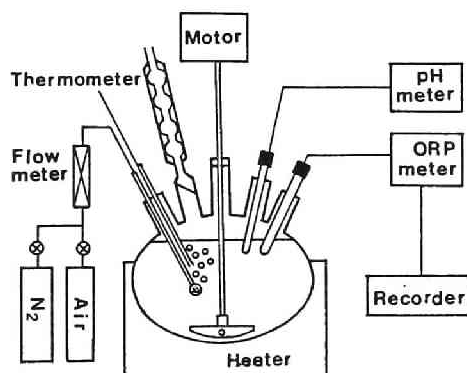


図 5-2 フェライト法の実験装置

処理操作は図 5-1 に示した手順と同様にして行った。すなわち、上記の反応容器中に、あらかじめ目的の濃度となるように調整した塩化カドミウム (CdCl_2) 溶液を注入し、窒素曝気をしながら予熱して溶存酸素を追い出した状況下において、窒素曝気により溶存酸素を減少させた蒸留水に溶解させた塩化第一鉄 (FeCl_2) を添加した。さらにこの液に、

予熱した水酸化ナトリウム溶液を所定量を加えて1ℓとし、この時点を中心反応開始時とした。中和反応中は窒素曝気を続け、所定時間後コック操作により空気曝気に切り換えて酸化反応に移行した。所定時間酸化を行ったあと、反応を停止するため窒素曝気を3分間行った。反応終了後、粒度分析用に約100mℓの液を分別したのち、残りの液は東洋ろ紙No. 5A または5Cにより空气中でろ過した。ろ液はカドミウム濃度測定用とし、沈殿は高温乾燥器中で乾燥（100℃，24hr）させたあと粉碎して磁化測定用試料とした。以上の実験における操作因子としては温度（ θ ）、pH、鉄とカドミウムの比（ $R_{Fe} \equiv [Fe^{2+}]/[Cd^{2+}]$ 、薬剤添加時の場合は添え字0を付して、 $R_{Fe0} \equiv [Fe^{2+}]_0/[Cd^{2+}]_0$ とする）、アルカリ比（ $R_A \equiv 2[OH^-]_0/([Fe^{2+}]_0 + [Cd^{2+}]_0)$ ）、攪拌回転数（ f 、中和時間、酸化時間の f はそれぞれ f_N, f_W とする）、空気吹き込み量（ v_{air} ）、窒素吹き込み量（ v_{N_2} ）、中和時間（ t_N ）、酸化時間（ t_W ）等があげられ、これらの条件を変化させて実験を行うことにより各操作条件の処理結果におよぼす影響について検討した。各実験における処理条件の概要を表5-1のRun1~12に示す。標準的な操作条件は $[Fe^{2+}]_0 \approx 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $[Cd^{2+}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $R_{Fe} = 4.5$ 、 $R_A = 1.2$ 、 $\theta = 70^\circ\text{C}$ 、 $f = 150 \text{ rpm}$ 、 $v_{N_2} \approx 1560 \text{ ml/min}$ 、 $v_{air} = 1500 \text{ ml/min}$ 、 $t_N = 10 \text{ min}$ 、 $t_W = 10 \text{ min}$ である。なお(5-1)で $x = 1$ としたカドミウムフェライト（ CdFe_2O_4 ）では $R_{Fe} = 2$ のとき化学量論的に当量となる。また上記の CdFe_2O_4 生成で等量のNaOHを加えると $R_A = 1$ となる。

実験操作の反応時においては、pHとORPを連続的に測定した。またろ液中の Cd^{2+} 濃度は原子吸光光度法により、生成物の粒径分布は光透過式粒度分析装置（自然および遠心沈降

表 5-1 フェライト法実験における処理条件

	unit	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8	Run 9	Run 10	Run 11	Run 12
$(Fe^{2+})_0$	$10^{-3}mol^{-1}$	8.90	9.13	9.13	7.88	8.77	7.88	8.77	0-17.2	0.79-15.8	9.05-36.2	54.3-181.0	9.85
	$(mg \cdot l^{-1})$	497	510	510	440	490	440	490	0-959	44-880	505-2020	3030-10100	550
$(Cd^{2+})_0$	$10^{-3}mol^{-1}$	0.99	1.01	1.01	1.01	0.98	0.99	0.96	0.98, 1.01	1.00	1.00	10.1	1.02
	$(mg \cdot l^{-1})$	111	114	114	114	110	111	108	110, 114	112	112	1135	115
R_{Fe0}	—	4.48	4.50	4.50	3.90	4.48	3.97	4.57	0-8.50	0.39-7.87	4.50-18.0	2.68-8.92	4.83
R_A	—	0.90-4.50	1.08	1.08	1.24	1.13	1.24	1.13	1.12-2.30	1.21-1.76	1.03-1.12	1.00-1.01	0.93-4.14
θ	$^{\circ}C$	60-80	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
f_N	rpm	>300	0-374	>300	150	150	150	150	150	150	150	150	150
f_W	rpm	>300	0-374	0-315	0	150	0	150	150	0	0	0	0
v_{N_2}	$ml \cdot min^{-1}$	1560	1560	1560	960	1560	960	1560	1560	960	960	2120	960
v_{air}	$ml \cdot min^{-1}$	1500	1500	1500	950	1500	950	490-2980	1500	950	950	2080	950
t_N	min	10	10	10	0-60	15	15	10	15	15	10	10	10
t_W	min	10	10	10	15	5-30	0-30	10-20	5-20	5-31	14-55	43-115	20

法)により測定した。生成物の磁化測定は室温で垂直型ねじれ磁気天秤 (MTB)あるいは振動試料型磁力計 (VSM)を用いて行った。

5-3-3 結果と考察

(1) 温度、pH (アルカリ比) 条件^{a)}

表 5-1 中のRun 1 の実験条件に従い、温度 (θ) を60~80°C、pHを9.4 ~ 11.9に変化させて反応させた。反応中のpH, ORP の一般的な変化は図 5-3 に示すような傾向をとる。すなわち、カドミウムを含む溶液中にNaOHを加えるとpHは10~11.5に上昇し、ORP は空気吹き込み開始一定時間後に急上昇する。この間、反応液の色は中和段階では灰白色を呈し、酸化段階では初期の灰緑色からORPが上昇する少し前に黒色に変わる。反応中のpHは、徐々に低下するものの大きな変化はなかった。ただし、 $[\text{OH}^-]$ が不足する場合はpHが急激に5前後まで低下した。残留Cd濃度 ($[\text{Cd}]_r$) および生成物の磁化 (σ_{12k} ; 12kOe の磁場化における磁化) に及ぼす温度とアルカリ比の効果を図 5-4, 5-5 に示す。横軸にはpHのかわりにアルカリ比 ($R_A = 2[\text{OH}^-]_0 / ([\text{Cd}]_0 + [\text{Fe}]_0)$)をとっている。温度 (θ) と $[\text{Cd}]_r$ との関係についてはあまり明確ではないが、アルカリ比 R_A については 1.1~1.4, pHにすれば10~10.5に相当する範囲で各 θ にたいして最小値をとっている。また、 $R_A = 0.9$ ではCdの除去効果は著しく低下した。図 5-5 の σ_{12k} については、 θ が高いほうが大きくなる傾向

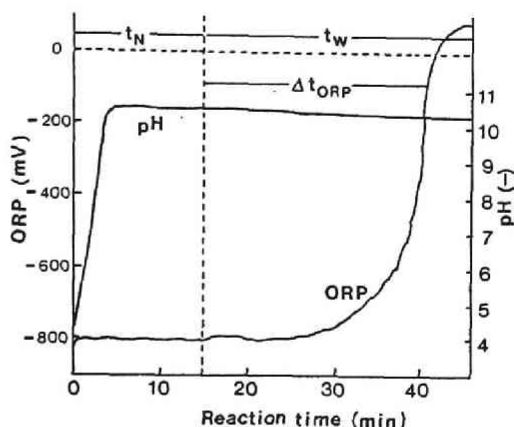


図 5-3 反応中におけるpHとORP の変化

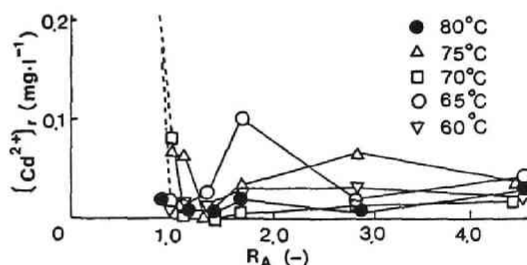


図 5-4 残留カドミウム濃度に及ぼすアルカリ比の影響

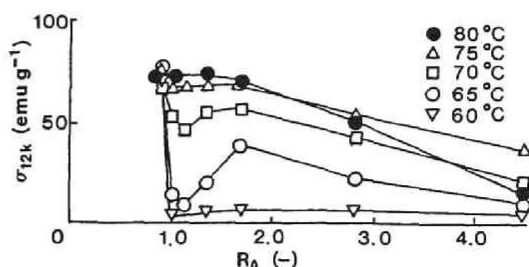


図 5-5 フェライト粒子の磁化に及ぼすアルカリ比の影響

があるが、 $\theta \geq 70^\circ\text{C}$ であれば R_A の値にかかわらず磁気分離にとって十分大きな値となっている。しかし $R_A > 2.0$ では σ_{12k} は徐々に小さくなる傾向があるため、粒子磁化の点からは R_A が大きすぎることは好ましくない。 R_A と θ の生成フェライトの粒径との関係については図 5-6 に示すような傾向が見られた。縦軸の D_{50} は平均粒径を表わしている。同図より生成フェライトの粒径は $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度と微細であり、 θ が大きくなれば D_{50} が小さくなる傾向があり、図 5-5 に示した θ と σ_{12k} の関係とは逆の関係がみられた。なお Cd^{2+} が存在しない場合、 Fe^{2+} が $3 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 以上であれば D_{50} は約 $0.7 \mu\text{m}$ であった。

θ はできるだけ低いほうが操作が簡単であり実際のでもあるので、以上の結果より $\theta = 70^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 10 \sim 10.5$ が適当であると考え、以下の実験ではこれに従っている。

(2) 中和、酸化条件

(a) 攪拌条件

Run 2, 3の条件に従い、中和および酸化段階における攪拌回転数の効果について検討した結果を図 5-7 に示す。Run 2 では中和段階回転数(f_N) \equiv 酸化段階回転数(f_W)、として f_N 、 f_W を変化させ、またRun 3 では $f_N > 300$ に保ち f_W を変化させた。他の条件については同じである。いずれの場合でも $f_W = 200 \sim 300$ ($f_N \equiv f_W$ あるいは $f_N > 300$)で $[\text{Cd}]_r$ が増加し、一方、

σ_{12k} は $f_W > 200$ ($f_N \equiv f_W$ あるいは $f_N > 300$)において急激に減少している。このような減少を示す原因については明らかでないが、とくに σ_{12k} の動向より、中和段階で生成した $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の結晶格子を取り巻く $[\text{FeOH}]^+$ 層の一部が強攪拌のためにはく離し、 Cd^{2+} の置換固溶が認められない $\alpha\text{-FeOOH}$ が生成したことが関与していると推定される。いずれにしても本装置では少なくとも $f_W < 200$ が適当であると考えられる。

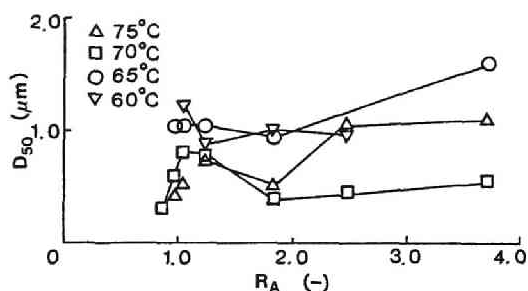


図 5-6 フェライト粒子径に及ぼすアルカリ比の影響

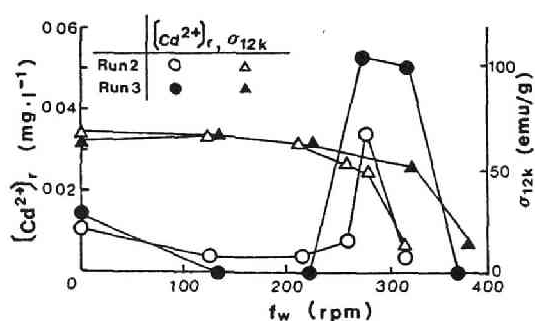


図 5-7 残留カドミウム濃度と粒子磁化に及ぼす攪拌回転数の影響

(b) 中和条件

表 5-1 の Run 4 の条件に従い、他の条件は上記 (1) の温度、pH 条件に関する実験とほぼ同様として中和時間 (t_N) のみ 0~60 分の範囲で変化させて実験を行い、処理効果に及ぼす t_N の影響を調べた。結果を図 5-8 に示す。同図では t_N にかかわらず $[Cd^{2+}]_r < 0.005 \text{ mg/l}$, $\sigma_{12k} \approx 60 \text{ emu/g}$ が得られており、 t_N の影響は小さいことから処理時間短縮のためには $t_N = 0$ 分でもさしつかえないことが判明した。

(c) 酸化条件

酸化条件としては酸化時間 (t_w) と空気吹き込み量 (v_{air}) について検討を行った。

まず表 5-1 の Run 5, 6 の条件に従い t_w を 0 ~ 30 分の範囲で変化させた。 t_w の $[Cd^{2+}]_r$ と σ_{12k} への影響を図 5-9 に示す。Run 5 と 6 は f_w の値のみ異なり他の条件はほぼ同じである。図 5-9 には Run 5 の ORP の変化も重ねてあり、Run 6 につい

てもほぼ同様の ORP 変化を示した。この図より ORP が急変した時点で酸化をうちきれば、Cd の除去および生成粒子の磁化からみて最も効果的であることがわかる。Fe(OH)₂ の酸化では Fe(OH)₂ の減少とともにこれと平衡状態にある $[FeOH]^+$ が減少し、その結果 DO が増加して ORP が急上昇すると考えられるが、カドミウムフェライト生成においてもこれと同様に反応の終点に近づくとともに ORP が上昇するものと考えられる。また図 5-9 では、 t_w を大きくとりすぎても $[Cd^{2+}]_r$ が少し高くなり、 σ_{12k} も少し低下する傾向がみられる。

木山⁹⁾ は、Fe₃O₄ の生成した懸濁液の酸化を続けると、Fe₃O₄ → γ -Fe₂O₃ → α -FeOOH, α -Fe₂O₃ というゆっくりした反応が生じることを報告しており、ここでも酸化時間が長くなるにつれて、M_xFe_{3-x}O₄ からの Cd²⁺ の再溶解が生じたことも考えられる。

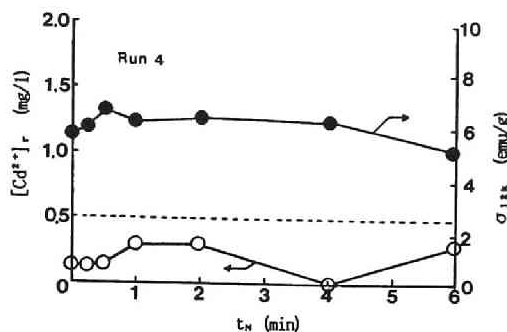


図 5-8 残留カドミウム濃度と粒子磁化に及ぼす中和時間の影響

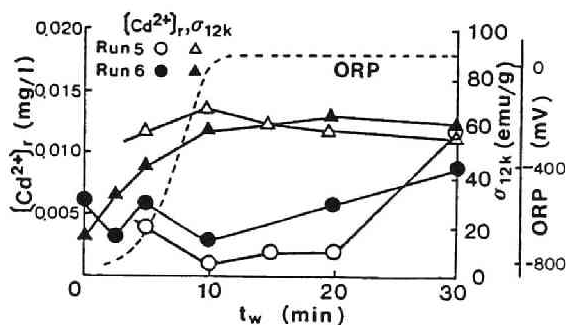


図 5-9 残留カドミウム濃度と粒子磁化に及ぼす酸化時間の影響

また表 5-1, Run 7の条件に従い、空気吹き込み量(v_{air})のみ500ml/minから3000ml/minの範囲で変化させて $[Cd^{2+}]_r$ と σ_{12k} への影響を調べたが、図 5-10に示すようにこれによる影響はほとんど認められなかった。

(3) 鉄とカドミウムの比

表 5-1 のRun 8, 9の条件に従い、初期の鉄とカドミウムの比 ($R_{Fe0} \equiv [Fe^{2+}]_0/[Cd^{2+}]_0$)を変化させた場合の生成物の σ_{12k} への影響を図 5-11に示す。ここでは初期のカドミウム濃度 $[Cd^{2+}]_0$ を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (112 mg/l)に固定して $[Fe^{2+}]_0$ を変化させた。Run 8 とRun 9 とでは v_{N2} と v_{air} がRun 8 のほうが大きく、またRun 8 では $f_w = 0$ としている点が異なる。同図には比較のため、ほぼ同条件で同量の鉄だけを用いて反応させた生成物の σ_{12k} も示してある。(この横軸には $[Fe^{2+}]_0$ をとっている。) この図より $R_{Fe0} \leq 10$ の場合、同量の鉄のみの場合と比較して σ_{12k} が急激に低下している。

一方、このときの $[Cd^{2+}]_r$ の値は R_{Fe0} 値にかかわらず0.01mg/l前後以下の低値をとった。 $R_{Fe0} = 0$ (Fe^{2+} 無添加)においても $[Cd^{2+}]_r = 0.014$ (mg/l)であり、 $Cd(OH)_2$ の溶解度積 3.9×10^{-15} (室温)から計算した値(pH 10.0, 10.5でそれぞれ $[Cd^{2+}]_r$ 0.044, 0.004 mg/l)とほぼ同程度であることから、この場合は $Cd(OH)_2$ が生成したものと考えられる。図 5-11の σ_{12k} の結果もあわせると、 $R_{Fe0} < 10$ では R_{Fe0} 値が小さくなるにつれてフェライト生成量が少なくなり $Cd(OH)_2$ 等により除去される割合が多くなると考えられ、 $R_{Fe0} \geq 10$ が適当であるといえる。

(4) 最適処理条件と反応時間の短縮化

上記 (1)~(3) で得られた結果をまとめると、 $\theta = 70^\circ\text{C}$, pH 10~10.5, v_{air} 500 ml/min程度、 $f < 200\text{rpm}$, $R_{Fe0} \geq 10$ とし、アルカリ添加と同時に空気吹き込みを開始

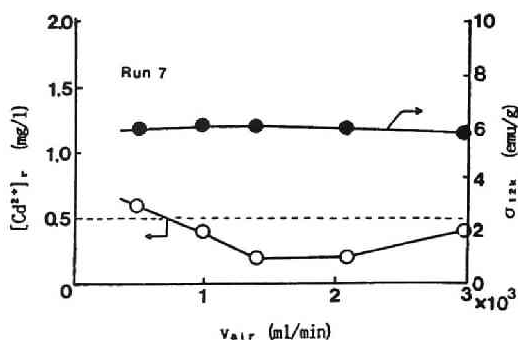


図 5-10 残留カドミウム濃度と粒子磁化に及ぼす空気吹き込み量の影響

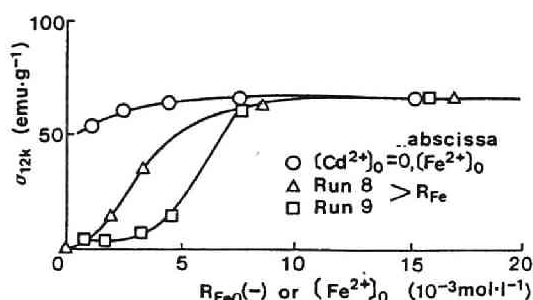


図 5-11 粒子磁化に及ぼす R_{Fe0} の影響

して ORPが急上昇した時点で反応を停止すれば、100mg/l 程度のカドミウムを0.01mg/l以下まで除去しうることが判明した。

溶液中の金属濃度が高くなるほど反応に必要な時間も長くなり、これを短縮化することも処理条件を考えるうえでは重要である。前記のRun 8 およびRun 9 において、横軸に添加した金属濃度の和 ($[\text{Fe}^{2+}]_0 + [\text{Cd}^{2+}]_0$) を、縦軸に酸化開始から ORPが急上昇するまでの時間 (Δt_{ORP}) をとりプロットすると、図 5-12のようになり、金属濃度の和が大きくなると v_{air} が小さいほう (Run 9) が (Δt_{ORP}) が大きくなる傾向を示している。同図には上記のRun 8, Run 9の結果について、

縦軸に $v_{\text{air}} \times \Delta t_{\text{ORP}}$ をとって表示し直したのも示したが、 $[\text{Fe}^{2+}]_0 + [\text{Cd}^{2+}]_0$ と $v_{\text{air}} \times \Delta t_{\text{ORP}}$ はほぼ比例の関係にある。このことは、金属濃度が高い範囲ではとくに、フェライト生成の律速段階である O_2 の液相への溶解速度が、本実験の v_{air} の範囲ではこれにほぼ比例することを示唆している。したがって金属濃度が高い場合、たとえば v_{air} を 2倍にすれば酸化時間を $\frac{1}{2}$ 程度に短縮し得るといった効果が期待できる。試みに金属濃度を Fe^{2+} , Cd^{2+} とともに10倍程度高くして実験を行ったところ、金属濃度と $v_{\text{air}} \times \Delta t_{\text{ORP}}$ の間には図 5-13のような傾向がみられた。図中のRun 10は前記のRun 9 とほぼ同じ実験条件であり、Run 11が金属濃度を高くし、 v_{air} を 2倍以上にとった実験である。Run 11の結果はRun 10のそれとほぼ同一直線上にあり、前記した酸化時間の短縮化がなされていることが裏づけられている。

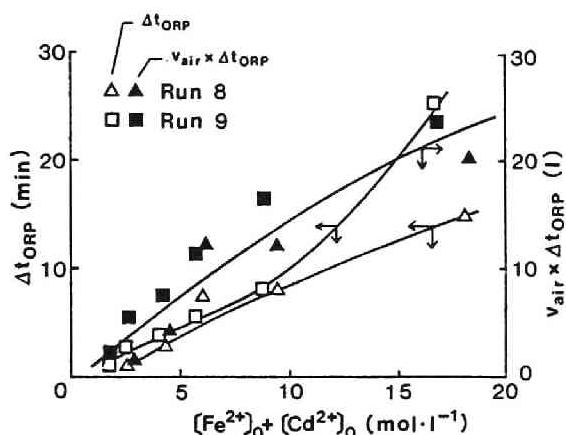


図 5-12 金属濃度と Δt_{ORP} あるいは $v_{\text{air}} \times \Delta t_{\text{ORP}}$ との関係

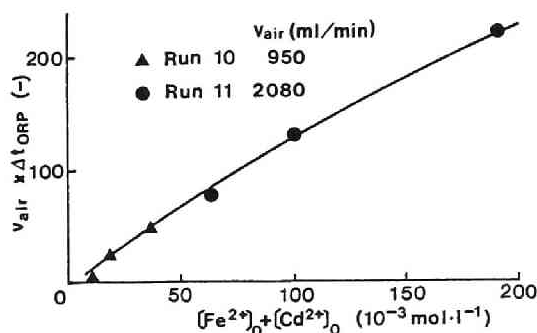


図 5-13 金属濃度と $v_{\text{air}} \times \Delta t_{\text{ORP}}$ との関係

5-4 生成フェライトの安定性⁵⁾

5-4-1 概説

第 5-2 節で指摘したように、イオンがスピネルフェライトへの組込み以外の機構によって除去された場合は、イオンの再溶出の可能性はある。本節では生成フェライトの溶出試験を行い、フェライト生成条件、とくに添加鉄塩が生成フェライトの安定性に及ぼす影響について検討を加えた。

5-4-2 溶出試験方法

表 5-1 の Run 10, 11 (R_{FeO} を変化) 及び Run 12 (R_A を変化) の各実験で得た磁化測定用試料をそれぞれ 500mg とり、pH 4 の緩衝液 50ml とともに 6 時間振盪後、東洋ろ紙 No5C により沈殿をろ別し、ろ液中の Cd 濃度を測定した。また溶出試験前後の試料の一部を溶解して金属濃度を測定し、試料中の Fe と Cd の含有量をもとめた。なお、上記の pH 4 という試験条件は、処分後の環境条件としての可能性を考慮したもので、環境庁告示の溶出試験方法（産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法、制定昭和 48 年環境庁告示第 13 号、改正昭和 57 年環境庁告示第 44 号）における pH 5.8 ～ 6.3 と比較して過酷な条件である。

5-4-3 結果と考察

アルカリ比 (R_A) を変化させて得た試料 (Run 12)、及び R_{FeO} を変化させて得た試料 (Run 10, 11) の溶出試験結果を図 5-14 に示す。Run 12 において $R_A > 1.0$ では、 $[Cd^{2+}]_r$ は 0.01 mg/l 前後、また $\sigma_{12K} > 50 \text{ emu/g}$ であった。 $R_A = 0.93$ の実験では Cd 除去率が 70% 前後と低く、試料重量に対する溶出率も低い。他の R_A を変化させた試料については 15～20% 程度の溶出がみられた。

生成物中の Cd のうち 15～20% が $Cd(OH)_2$ の形態をとり、これが溶出試験時に溶出し、残りの 80～85% は $Cd_xFe_{3-x}O_4$ の形で安定しているものとする。この 80～85% という値は $x = 0.22 \sim 0.24$, $R_{Fe} = [Fe^{2+}]/[Cd^{2+}] = 11.6 \sim 12.6$ に相当する。一方、溶出試験後の分析値からは $R_{Fe} = 11.6$ 前後の値を得ており、上記の

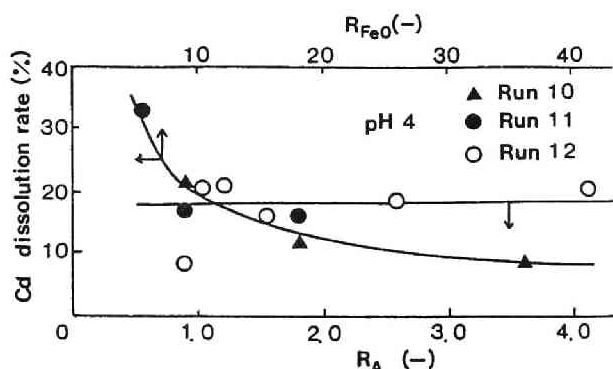


図 5-14 生成物からのカドミウム溶出に及ぼす R_A あるいは R_{FeO} の影響

値とほぼ一致する。

また図 5-14で示したCd溶出におよぼす鉄塩量 (R_{Fe0}) の影響については、反応液のカドミウム濃度にかかわらず、 $R_{Fe0} < 10$ の範囲では R_{Fe0} が減少するとCd溶出率が増大し、 $R_{Fe0} \geq 10$ では溶出率が小さい。したがって R_{Fe} の増加にともなうフェライト化により生成物中に安定に存在するCdの割合が増加することがわかる。ただしその割合は $R_{Fe} = 36.0$ でも91%であり、安定でないCdが10%近く存在している。

図 5-15は、反応液の R_{Fe} と溶出前後の生成物の R_{Fe} あるいは $Cd_xFe_{3-x}O_4$ の x 値との関係を示したものである。 x 値は溶出後試料の R_{Fe} を用いて計算によりもとめた。生成物の溶出後の R_{Fe} 値は溶出前の R_{Fe} 値よりも大きく、その分だけCdが溶出したことになる。また、反応液と溶出後の生成物の R_{Fe} 値から、顕著ではないが、反応液の R_{Fe} が10程度以下になると溶出後の生成物中のCdの割合が反応液中のCdの割合よりも小さくなる傾向があることがわかる。ただし、反応液中の R_{Fe} が小さくなるにつれて反応液中の $[Cd^{2+}]$ が $[Fe^{2+}]$ よりも大きくなることから、 R_{Fe} が小さいほどフェライト中のCdの割合 (x 値) は増加している。

図 5-14, 5-15の結果をあわせると、 $R_{Fe0} < 10$ ではフェライト中のCdのFeに対する割合は増加するが、同時にCd全体としてはフェライトに組込まれるよりは $Cd(OH)_2$ などの溶出しやすい形態で存在する割合が増大するので、生成物の安定化のためには反応液の R_{Fe} を大きくするほうがよいといえる。その場合、 $[Fe^{2+}]$ の増加のために t_w が増加するが、 σ_{12k} の低下や残留Cd濃度の増加をまねくことなく t_w を短くするための操作条件、たとえば f_w , v_{air} , また酸化用ガス中の O_2 分圧等をうまく決定する必要がある。

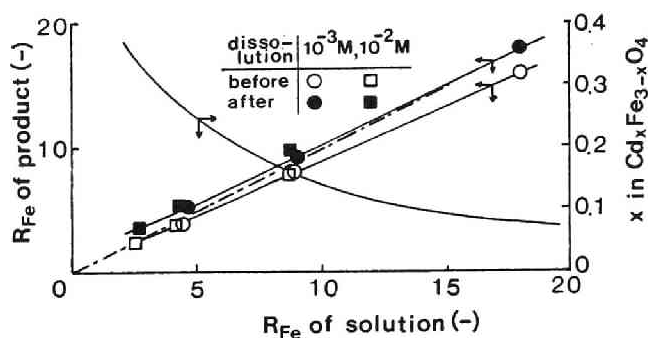


図 5-15 溶液の R_{Fe} と生成物の R_{Fe} , x 値との関係

5-5 生成フェライトの高勾配磁気分離処理

5-5-1 概説

生成フェライトの固液分離には永久磁石を用いたディスク型の磁気分離機がよく用いられるが、廃水の質あるいは反応条件によっては微細かつ低磁化のフェライト粒子が生成し、固液分離に困難をきたすことが予想される。本節では、このような粒子についても高効率の除去が期待できる高勾配磁気分離法による生成フェライトの処理条件、および一部理論的な検討を行い、同法のフェライト粒子への適用性と限界について検討を加える。

5-5-2 実験装置と方法

固液分離実験用のカドミウムフェライトは、 $[Cd^{2+}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (112mg/l), $[Fe^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (558mg/l), NaOH 0.12Nの濃度条件 ($R_{Fe} = 10.0$ (化学量論当量の5倍), $R_a = 1.1$ に相当)のもとで、 $t_N = 20$ 分、 $t_W = 15$ 分の条件で生成させた。

フェライト生成後の懸濁液を10倍希釈し、固液分離実験の試料とした。希釈後、 Cd^{2+} 初濃度は11.2mg/lに、生成懸濁物濃度は90mg/lにそれぞれ相当する。反応温度は60℃を予定したが、より高くなったためかフェライト粒子を中心とする生成物の磁化は50 emu/g、 D_{50} は約0.8μmであった。なお対照実験には湿式で20μm以下に整粒した市販のマグネタイト(Fe_3O_4 , 磁化92emu/g, $D_{50} \approx 4.4\mu\text{m}$)を蒸留水に懸濁させたものを用い、その濃度を前記のフェライト法処理液のそれとほぼ等しくなるように積分球式濁度計により調整した。また各懸濁液には、分散剤として0.1%に相当するヘキサメタリン酸ナトリウム($(NaPO_3)_6$)を添加した。

フェライトの固液分離には第4-3-3項に示した高勾配磁気分離装置(図4-15)を用いた。ただし、フィルター部の有効長さは150mmとし、ここにステンレス製(SUS430)の円形の網(第4-3-3項に示したものと同一)を約150枚充填した。本実験では、印加磁場を所定値に設定したこの装置に前記の各懸濁液を上向流で通水し、流出水中の懸濁物質濃度を濁度計により測定して、その固液分離特性について検討した。

5-5-3 実験結果と考察

フェライトおよびマグネタイト懸濁液の固液分離実験の結果を図5-16(印加磁場を変化)、図5-17(流速を変化)に示す。図5-16($v_0 = 200 \text{ m/hr}$ 一定)ではマグネタイトは0.5kOe以上でほぼ100%の除去率となっており、フェライト法処理液については5kOe以上で約90%の除去率が得られた。また、同じくフェライト法処理液について、図5-17($H_0 = 10 \text{ kOe}$ 一定)では、 $v_0 < 0.07 \text{ m/s}$ ($\approx 250 \text{ m/hr}$)で90%以上の除去率が得られてい

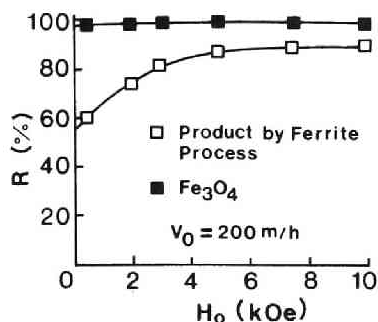


図 5-16 フェライト法処理液の高勾配磁気分離処理¹⁰⁾ (印加磁場を変化)

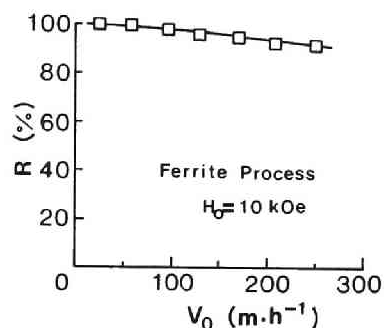


図 5-17 フェライト法処理液の高勾配磁気分離処理¹⁰⁾ (流速を変化)

る。同処理液の懸濁物の磁化 (σ_{12k}) はマグネタイトの約 $\frac{1}{2}$ であり、その D_{50} はマグネタイトの約 $4.4 \mu m$ に対して $0.93 \mu m$ 、 D_{90} (大粒径の方から総質量の90%に相当する粒径)もマグネタイトの $1.66 \mu m$ に対して $0.3 \mu m$ と相対的に細くなっており、これらの違いが除去率(R)の差となって表われている。

図 5-18は以上の結果をまとめ、横軸に v_m'/v_0 、縦軸に R をとり表示したものである。 $v_m' (= 2M_s \cdot M_p b^2 / 9 \mu_0 \eta a)$ は第2-2-4 項に示した強磁性粒子に関する磁気速度である。 v_m'/v_0 はいわば(磁気力/流体力)に対応するものであり、この値が大きいことは流体力と比較して磁気力が卓越していることを意味する。

図 5-18において v_m'/v_0 の減少に伴う除去率の減少は $v_m'/v_0 \approx 1$ 付近で顕著となるが、 $v_m'/v_0 \geq 1 \sim 2$ であれば $R > 90\%$ となっている。 v_m' 一定の場合と v_0 一定の場合とでは、同じ v_m'/v_0 でも R の値に若干の差が生じており、これは磁場および流れ場の効果が必ずしも同等ではないことを示すものであろう。

以上の結果より、マグネタイトと比較してこのように磁化、粒径ともに小さいフェライト法処理液の懸濁物についても高流速で90%以上の除去率が得られる条件が存在することが示された。

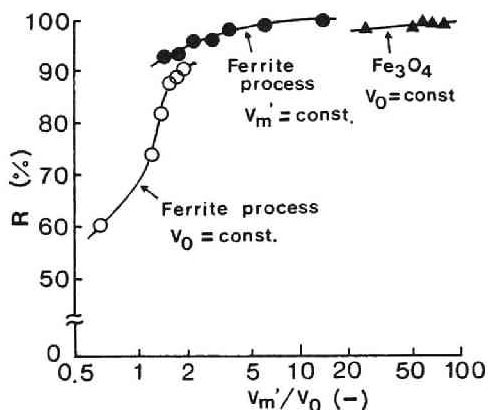


図 5-18 高勾配磁気分離処理に及ぼす¹⁰⁾ v_m'/v_0 の影響

5-5-4 高勾配磁気分離法適用の限界条件

高勾配磁気分離法により磁性粒子を固液分離する際に重要なパラメータは粒子径と粒子磁化である。上記第 5-3 節の実験において得られたフェライトを含む生成物の粒子については、ほぼ $D_{50} = 0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$, $\sigma_{12k} = 10 \sim 70 \text{emu/g}$ の範囲にあり、通常の急速ろ過ではもっともろ過効率が低下する $1 \mu\text{m}$ 前後の粒子が大部分を占めるとともに、マグネタイトの磁化 (92emu/g) あるいは固液分離実験における懸濁物の磁化 (50emu/g) と比較してかなり低磁化の粒子も存在している。また上記の温度および pH を変化させた実験の生成物について、 D_{50} および σ_{12k} の関係をプロットすると図 5-19 のようになる。図中の数字は R_A の値を示している。この R_A 値の範囲では D_{50} と σ_{12k} の間には負の相関があり、粒子径の増加とともに生成粒子のフェライト含有率が低くなることから粒子径の増加は必ずしも高勾配磁気分離処理に有利な条件とは言えない。一方、印加磁場 10kOe 、流速 180m/hr のもとで、第 1-3-3 項あるいは第 3-3 節に示した力のつりあいモデルに従って、粒子に作用する磁気力と流体力のつりあいから高勾配磁気分離法により除去しうる限界条件を計算すると図 5-19 中の曲

線が得られ、その内側では固液分離が可能である。この限界条件はフィルターに捕集された粒子が再脱着しない条件、すなわち粒子捕集の必要条件を表わしており、実際の粒子捕集に対しては非常にゆるやかなものではあるが、概略的には、同法を用いればある程度の低磁化かつ小粒径の粒子については十分に捕集が可能ではないかと推定される。

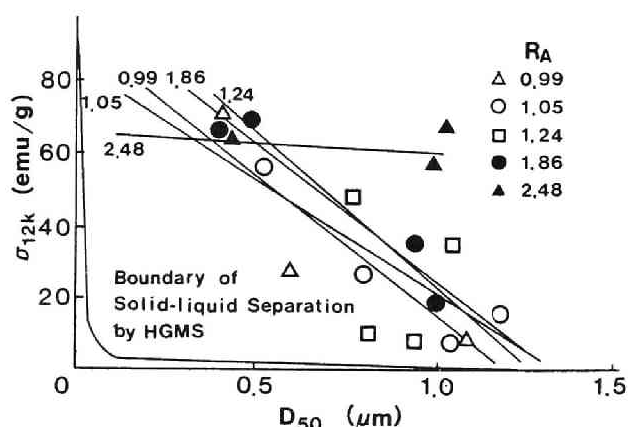


図 5-19 生成粒子の粒径 (D_{50}) と磁化 (σ_{12k}) 間の関係

また固液分離実験の結果を参考にして、第 5-5-2、5-5-3 項で述べた実験条件のもとで 90 % 程度の除去率を得るのに必要な粒子磁化を試算することを検討した。ここで図 5-18 の結果をもとに $v_m'/v_0 = 1$ とし、前述した v_m を表わす式中において $M_s = 1.57 \text{wb/m}^2$, $\mu_0 = 1.26 \times 10^{-6} \text{H/m}$, $\eta = 1.00 \times 10^{-3} \text{NS/m}^2$, $a = 1.5 \times 10^{-4} \text{m}$, $v_0 = 5 \times 10^{-2} \text{m/s}$ として単位換算を行うと、 $D_{50} = 2b \sqrt{1.0 \times 10^{-6} \text{m}}$ のとき $M_p = 22.8 \text{emu/g}$, $D_{50} = 0.75 \times$

10^{-6}m のとき $M_p = 37.5\text{emu/g}$, $D_{50} = 0.5 \times 10^{-6}\text{m}$ のとき $M_p = 71.7\text{emu/g}$ の各値が得られた。なお M_p の単位換算に当たっては生成粒子の組成について $\alpha\text{-FeOOH}$ を考慮し、 $\alpha\text{-FeOOH}$ とフェライトの密度をそれぞれ 3.3g/cm^3 , 5.2g/cm^3 , またそれらの σ_{12k} をそれぞれ 0.92emu/g , 91.1emu/g として M_p を計算した。ただしフェライトの密度と σ_{12k} の値には Fe_3O_4 のそれを代用した。得られた M_p 値を図 5-19 に対応させると、本実験で得られた生成粒子は、一部の低磁化粒子を除いて、上記条件下において高勾配磁気分離法により 90% 以上あるいはそれに近い程度まで除去されうると予想され、さらに通水速度や強磁性細線径を小さくするなどの操作により粒子除去範囲を広げることが可能である。したがって同処理法によれば、微細でかつある程度低磁化のフェライト粒子についても十分に対応しうると考えられる。

以上、本節で検討してきたように、フェライト生成法と高勾配磁気分離法の組合わせ処理法がきわめて有効な重金属処理技術であることが示された。

また、高勾配磁気分離装置のフィルターに捕捉された粒子は磁場の印加を止めたあと逆洗され、フィルターが再生される。濃縮されたフェライトは電波吸収体や磁性捕捉剤としての利用など多目的に用いられうるが、重金属の溶出がみられるものについては再利用は困難である。とくに種々の成分を含有する廃水からのフェライト生成については、種々の阻害要因をも含め、より安定したフェライト生成の技術を確立することが重要である。

5-6 結 言

本章では、フェライト法によるカドミウムの処理条件と生成粒子の高勾配磁気分離法による固液分離特性について実験的な検討を加えた。得られた知見を以下に要約する。

第 5-3 節ではカドミウムの処理・操作条件についてピーカテストにより検討を加えるとともに、反応時間の短縮化について考究した。

1. カドミウム水溶液の処理条件としては、反応温度 70°C 以上、添加する第一鉄塩はカドミウムに対してモル比で 10 倍以上、 $\text{pH} 10 \sim 10.5$ (アルカリ比 $1.1 \sim 1.4$) が適当であり、この条件下では 60emu/g 程度の磁化を有するフェライトが生成し、 100mg/l 程度のカドミウムを 0.01mg/l 以下まで除去しうる。

2. フェライト生成反応時における中和時間は処理結果に大きな影響を及ぼさず、反応時間の短縮化のためには中和時間 (t_N) = 0 分でもさしつかえない。

3. フェライト生成反応時における酸化時間は ORP 測定によりモニターすることが可能であり、ORP 値が急上昇した時点で酸化反応を停止すれば、Cd の除去および生成粒子の磁化からみて最も効果的な処理ができる。

4. フェライト生成反応時における強撹拌は良好なフェライト生成を妨害し、本実験では200rpm以下の撹拌強度（回転数）が適当であった。

5. 反応時の温度については、高いほうが生成フェライトの磁化が高くなるが、その粒径は逆に小さくなる傾向が見られた。

第 5-4 節ではフェライトの溶出試験を通じて生成フェライトの安定性およびその生成条件との関連について検討した。

6. 原水水中の重金属濃度が高く、そのため添加する第一鉄塩量が多くなる場合、反応に要する時間も長くなるが、空気吹き込み量を多くすれば酸化時間、すなわち反応時間を短縮することができる。

7. 第一鉄がモル比にしてカドミウムの10倍以上存在する条件 ($R_{Fe} \geq 10$) でフェライト化を行えば、カドミウムの再溶出率は低い値で安定するが、全カドミウムの10%程度がCd(OH)₂等の形態で存在すると推定されるため、条件によっては生成スラッジからカドミウムが再溶出する可能性がある。また、 $R_{Fe} < 10$ ではフェライト中のCdのFeに対する割合は増加するが、同時にCd全体としてはフェライトに組込まれるよりもCd(OH)₂などの形態で存在する割合が増加するため、その溶出率が高くなる。

第 5-5 節では生成フェライトの高勾配磁気分離による固液分離実験を行いその処理特性について検討するとともに、同法適用の限界条件について考究した。

8. 生成したフェライトの平均径は 0.4~1.5 μm と微細であるが、高勾配磁気分離法によれば印加磁場を5kOe以上にとることにより200m/hの高流速でも90%以上の除去率が得られた。

9. 力のつりあいモデル等による試算では、本研究で得られた生成粒子については一部の低磁化粒子(20emu/g以下)を除いてその90%以上を高勾配磁気分離法により除去しうると予想された。上記の 1~8 までの結果をあわせると、フェライト法-高勾配磁気分離法がきわめて有効な重金属処理法であると言える。

[第5章の参考文献]

- 1) T. Okuda, I. Sugano, and T. Tsuji : Removal of Heavy Metals from Wastewater by Ferrite Co-Precipitation, Filtration & Separation, 12, 472 (1975).
- 2) 植嶋宏元, 井上卓: ゴミ焼却場廃水処理に関する研究(第1報), 環境技術, 7, 106 (1978).
- 3) 高田利夫: フェライト法による排水水中の重金属除去の研究と実施例, 公害と対策,

- 13(1), 37 (1977).
- 4) 清水恵己：廃水水中の重金属イオン除去法とその応用例, PPM, 8 (9), 52 (1977).
 - 5) 寺島泰, 尾崎博明, 内野和博, 関根雅彦：フェライト生成法と高勾配磁気分離法によるカドミウムの除去に関する研究, 水質汚濁研究, 9 (9), 567 (1986).
 - 6) 日本電気環境エンジニアリング株式会社, 社団法人産業公害防止協会：有害重金属イオンのフェライト化による常温無害化方法, 産業公害, 16 (10), 65 (1980).
 - 7) 林三郎：廃水中の重金属安定化除去と再生利用, 燃料及燃焼, 44 (3), 227 (1977).
 - 8) 関根雅彦, 寺島泰, 内野和博, 尾崎博明：フェライト法／高勾配磁気分離による重金属廃水处理〔Ⅱ〕, 第36回土木学会年次学術講演会講演概要集, 223 (1981).
 - 9) 木山雅雄：水酸化鉄(Ⅱ)(Ⅲ)の化学, 粉体および粉末冶金, 23 (3), 77 (1976).
 - 10) 内野和博, 寺島泰, 尾崎博明, 清水俊明：フェライト法／高勾配磁気分離による重金属廃水处理, 用水と廃水, 24 (5), 549 (1982).
 - 11) 池田豊：フェライト化法による重金属の無害化・資源化, 環境創造, 7 (12), 46 (1977).

第6章 磁気シード法－高勾配磁気分離法による非磁性物質の処理条件と処理特性に関する研究

6-1 緒言

非磁性物質を高勾配磁気分離法により直接分離することは不可能であるが、第6-2節に記す磁気シード法（磁性捕捉剤として強磁性体を添加する方法）を適用して、非磁性物質に磁性を付与する前処理をほどこせば磁気分離が可能となる。

本章では、カオリン等の非磁性粒子や、重金属、リン、難分解性有機物等の溶解性物質を対象として、必要に応じて化学的凝集法を併用した磁気シード法による前処理と高勾配磁気分離法とを組合わせた水処理法について、その適用の可能性、前処理方法の確立、生成磁性沈殿の特性把握と高勾配磁気分離によるその処理特性、実処理への適用を中心に実験的な検討を行う。また、磁性沈殿の高勾配磁気分離法による除去の基礎として、単一磁性線上への磁性沈殿の捕集特性について検討を加える。

第6-2節では、磁気シード法並びに本研究で用いた化学的凝集法の概要と手順等について記述する。第6-3節では、非磁性粒子としてカオリンを例に取り、磁気シード法による前処理条件（pHや強磁性体添加量）と高勾配磁気分離法による処理特性について調べる。第6-4節では溶解性物質を対象として、各種凝集法と磁気シード法の組合わせによる磁性沈殿の作成法とその条件、生成磁性沈殿の高勾配磁気分離特性について検討する。

さらに第6-5節では前節における検討を参考にしながら、多硫化カルシウム法、磁気シード法及び高勾配磁気分離法を組合わせて清掃工場洗煙廃水の処理を行い、本法の実廃水への適用性について確認する。第6-6節は本章で得られた結果の要約である。

6-2 磁気シード法と用いた化学的凝集法の概要

6-2-1 磁気シード法

磁気シード法の手順を図6-1に示す。本法は非磁性物質（粒子）を含む懸濁液に強磁性粒子（マグネタイト、フェライト等）を磁性捕捉剤として添加し、両者を結合させて磁性沈殿を生成させる手法である。¹⁾ 磁性沈殿の生成を助長させるために必要に応じて少量（数mg/l程度）の鉄塩やアルミニウム塩を強磁性粒子添加時に添加することもある。重金属やリン等の溶解性物質については、後述するようにアルカリ凝集沈殿法、硫化物法などの各種凝集法により沈殿（フロック）を生成後、同様に磁気シード法を適用できると

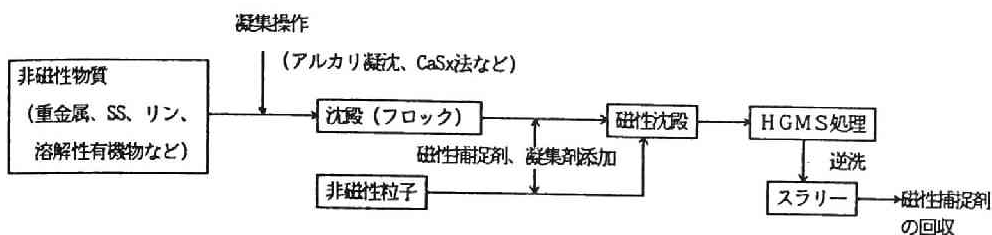


図 6-1 磁気シード法の手順

考えられる。高勾配磁気分離処理によりフィルターに捕捉された磁性沈殿は逆洗によって高濃度スラリーにし、これを再度高速で高勾配磁気分離装置に通水することにより、強磁性粒子のみフィルターに回収され、濃縮された汚濁物質としての非磁性物質のみを装置外に流出させることができる。

6-2-2 化学的凝集法

(1) アルカリ凝集沈殿法

アルカリ凝集沈殿法は重金属等を含む廃水をアルカリで中和し、不溶性の水酸化物を生成させる方法であり、重金属が単独で存在する場合の処理水中の重金属濃度とそのときのpHは溶解度積から推定することができる。この重金属水酸化物の溶解度曲線を図 6-2 に示す。ただし完全な溶解度を評価するにはヒドロキソ金属錯体の存在を考えなければならない。³⁾ 一般にはpHの上昇とともに重金属残留濃度は低下するが、高pH下では亜鉛等のように錯イオンを形成し再溶解しやすいものがある。凝集剤として塩化第二鉄を添加した場合、Cu、Cd、Pbなどの重金属陽イオンは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ との共沈により除去され、無添加の場合と比較して残留濃度が低下するpHが低い方に移動し、pH変化に対する残留濃度の変化が少なくなるとともに生成フロックの分離状態もよくなる。また CrO_4^{2-} などのように Fe^{3+} と難溶性塩をつくらない陰イオンは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿への吸着により、また重金属ではないが PO_4^{3-} などの陰イオンは Fe^{3+} との難溶性塩の生成により除去される。重金属イオン除去のために最適なpHは重金属の種類とイオンの共存状態によって異なり、通常 $\text{pH} = 6.0 \sim 10.5$ の範囲にある。

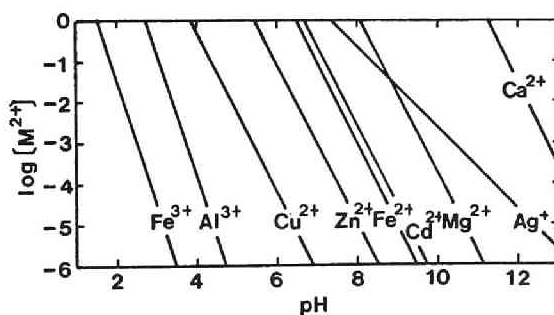
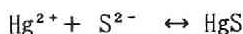


図 6-2 金属水酸化物の溶解度
([M²⁺]:陽イオン飽和濃度)

(2) 硫化ソーダ法

硫化ソーダ法は廃水に硫化ソーダ (Na_2S) を添加し、重金属の難溶性の硫化物沈殿を生成させる方法である。前記のアルカリ凝集法によって生成した水の溶解度積 (K_{sp}) と硫化物のそれとを比較すると後者の方が表 6-1 に示すように格段に低いため、重金属を低濃度まで処理する方法としては非常に優れている。しかしながら、一般に生成沈殿の粒径が小さく分離がしにくいほか、Hgについては過剰の S^{2-} イオンの存在により下記の式に従って沈殿が再溶解する現象がみられる。³⁾



これに対しては Fe^{3+} 等の添加により過剰の S^{2-} を消費させるとともに、凝集効果を高めることによってある程度対処することも可能であるが、操作上の問題点もいくつか残されている。

(3) 多硫化カルシウム法

多硫化カルシウム法は、多硫化カルシウム（以下 CaSx 、($\text{X} \approx 4$) と記す）の分解により発生する H_2S 等を利用する硫化物凝集沈殿法の一つである。⁵⁾ CaSx は従来、農薬として使用されている石灰硫黄合剤（液体）の主成分であり、希釈後に散布された多硫化カルシウムは徐々に空気酸化をうけて H_2S 等を放出し、殺虫、殺菌効果を生じる。この H_2S 等の発生能力を硫化物凝集沈殿処理に利用したのが本法である。

CaSx の分解反応および重金属との凝集反応は表 6-2 のように表わされる。 CaSx の分解方法としては空気あるいは炭酸ガスの吹込みや酸注入等が考えられる。本法が通常の硫化

表 6-1 重金属化合物の溶解度積⁴⁾

化合物	K_{sp}
CdS	7.1×10^{-28} (*)
HgS	3.0×10^{-54}
PbS	3.4×10^{-28}
$\alpha\text{-ZnS}$	6.9×10^{-26}
CuS	1.2×10^{-42}
FeS	3.7×10^{-19}
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5.9 \sim 8.8 \times 10^{-15}$
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	1.1×10^{-15}

(*) CdCl_2 からの沈殿

表 6-2 多硫化カルシウム法における重金属除去反応⁶⁾

第一段	$\text{CaSx} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaS}_2\text{O}_3 + (\text{X}-2)\text{S}$
CaSxの分解反応	$\text{CaSx} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + (\text{X}-1)\text{S}$
	$\text{CaSx} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S} + (\text{X}-1)\text{S}$
第二段	$\text{M}^{2+} + \text{CaS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MS} + \text{CaSO}_4 + 2\text{H}^+$
重金属 (M) の凝集反応	$\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MS} + 2\text{H}^+$

物凝集沈殿法と異なる点は表 6-2 中にみられるように硫化反応生成物以外の固体イオン、 CaCO_3 などの粒子やCaイオンが存在することである。これにより、硫化物凝集沈殿法としての効果のほかに、つぎのような効果が期待できる。⁷⁾

- 1) 生成した CaCO_3 や CaSO_4 が重金属硫化物の凝集に有効
- 2) 固体S表面への有機物等の吸着
- 3) Ca^{2+} による PO_4^{3-} の除去

また本法は上記の効果をもつ利点のほかに、以下の諸点が利点として上げられている。

- ・生成した重金属硫化物が他の粒子とともに凝集するため比較的pH等の操作条件がゆるやかでよい。
- ・ S^{2-} の反応力が強いいため、マスキング剤、洗剤の存在化でも処理が可能⁸⁾
- ・ CaSx の殺菌効果⁹⁾

一方、発生した H_2S の飛散が危惧されるが、塩化第二鉄との併用処理によれば過剰の H_2S が消費され、そうした問題もふせげるものと考えられる。また本法では生成污泥からの CaSx の再生、再利用も可能であるが、これについては次章で検討する。

6-3 非磁性粒子の磁気シード法による前処理条件と高勾配磁気分離¹⁰⁾

6-3-1 概説

非磁性粒子の除去では、その粒径にかかわらず磁気シード法により磁性沈殿を生成させ、高勾配磁気分離を行う方法が考えられる。本節では非磁性粒子としてカオリンを例にとり、添加マグネタイト量、凝集剤添加の有無や処理pH等の前処理条件と高勾配磁気分離特性との関連について検討を加える。

6-3-2 実験方法と装置

20 μm 以下にふるい分けたカオリンを所定濃度となるように蒸留水中に懸濁させ、所定のpH値に調整しながらマグネタイトと必要に応じて少量の凝集剤とを添加して磁性沈殿を含む懸濁液を得た。つぎにこの懸濁液を第4-3節に示したのと同じ高勾配磁気分離装置(図4-15)に上向流で通水した。なお、磁場強度は8kOe、通水速度は100m/hrに設定した。pH値やカオリン及びマグネタイト量については結果の図中に示している。

6-3-3 結果と考察

カオリン量を一定とし、マグネタイト量が100mg/lと500mg/lの二種類の場合の処理結果を図6-3に示す。この図より、添加マグネタイト量が多いほうがカオリンの除去に有

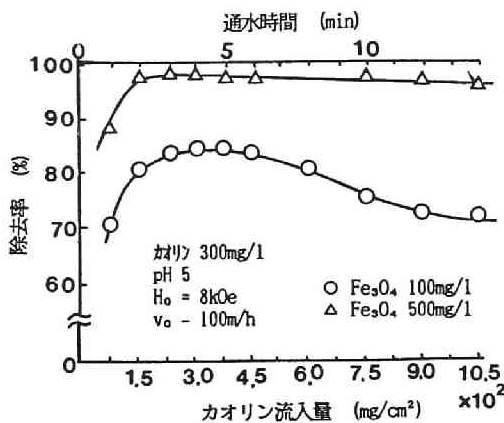


図 6-3 磁気シード法-HCMSによるカオリンの処理

利であることがわかる。すなわち、添加マグネタイト量が100mg/lではカオリンの除去率が70～80%にとどまっているのに対し、添加マグネタイト量が500mg/lではカオリン除去率は95%以上となっており、しかもカオリン流入量が1050 mg/cm²と大きくなっても破過する傾向はみられない。なお、いずれの場合でもマグネタイトの流出はほとんどみられなかった。またこの実験では凝集剤としてFe³⁺を添加していないことから、凝集剤を添加しなくともマグネタイトとカオリンの両者が十分に結合し、高除去率が得られる条件が存在することがわかった。

図 6-4 (凝集剤無添加)と図 6-5 (凝集剤添加)は同様に懸濁液のpHを変化させて通水実験を行った結果である。いずれの場合も破過の傾向はみえないがカオリン除去率がpHに依存することを示しており、最大30数%の差が生じている。図 6-6 は、図 6-4、6-5 の結果

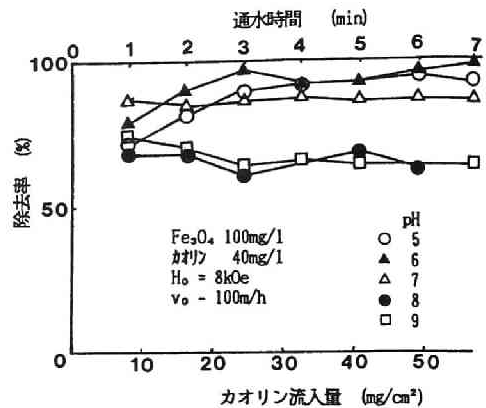


図 6-4 カオリン除去率に及ぼすpHの影響 (Fe³⁺無添加)

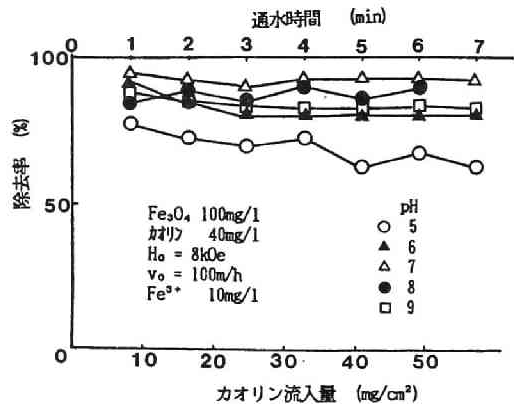


図 6-5 カオリン除去率に及ぼすpHの影響 (Fe³⁺添加)

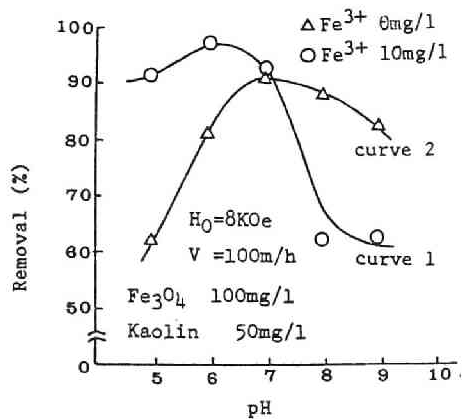


図 6-6 カオリン除去のpH依存性

を横軸にpHをとって整理し直したものである。 Fe^{3+} 無添加では $\text{pH} > 7$ で除去率が低下しているのに対し、 Fe^{3+} を添加すると pH 8及び9における除去率が改善されている。このようなカオリン除去の特性は磁気シード法の機構とも関連するものであり、これについては次章においてさらに検討を加える。

以上の結果から、一定量以上のマグネタイトが添加された場合、非磁性粒子はマグネタイトと十分に結合して高勾配磁気分離法により高効率に除去されるとともに、非磁性粒子とマグネタイトの結合が pH に依存すること、またそれらの粒子同志の結合が不利な条件下においては少量の凝集剤(Fe^{3+})が粒子結合を助長することが明らかとなった。

6-4 各種凝集法と磁気シード法を併用した最適前処理方法と高勾配磁気分離特性¹⁾

6-4-1 概説

前節では非磁性粒子の磁気シード法—高勾配磁気分離法による除去について検討を加えたが、溶解性物質に磁気シード法を施す場合は、まず粒子化、フロック化のための凝集操作が必要である。本節では、カドミウムをはじめとする重金属、リン、難分解性有機物等を対象に、それらをアルカリ凝集沈殿法、硫化ソーダ法あるいは多硫化カルシウム法による凝集操作後、磁気シード法により磁性沈殿を作成する方法について、十分な処理効率が得られ、かつ磁気分離が可能な磁性沈殿を得るための pH や凝集剤等の添加量、添加物の添加順序などの前処理条件及び反応制御法について検討する。また、以上で得られた知見を参考にして、凝集法として FeCl_3 法、 Na_2S 法を用いて生成した磁性沈殿を含む懸濁液の高勾配磁気分離処理特性について、前処理条件や磁性沈殿特性と関連させながら検討を加える。

6-4-2 各種凝集法と磁気シード法による前処理条件

(1) 実験方法

模擬廃水として、初期濃度 20mg/l に設定したカドミウム水溶液を例としてとり上げ、アルカリ凝集法、硫化ソーダ法、多硫化カルシウム（以下それぞれ、 FeCl_3 法、 Na_2S 法、 CaSx 法と略記する）の各化学的凝集法を用いて凝集操作を行うとともに、強磁性体としてマグネタイト(Fe_3O_4)を添加し磁性沈殿を作成した。これらの操作は図 6-7 に示す手順A, B, B*, C, C*に従って行った。各手順、あるいは手順中ですでに確定されている操作条件（例えば、各手順中の攪拌条件や手順C等における pH 条件）については、良好な処理効率が得られるよう予備実験により決定したものである。実験操作は、手順A, B, B*では1ℓビーカー中に500mℓのカドミウム水溶液を入れて行い、また手順C, C*では図 6-8 に

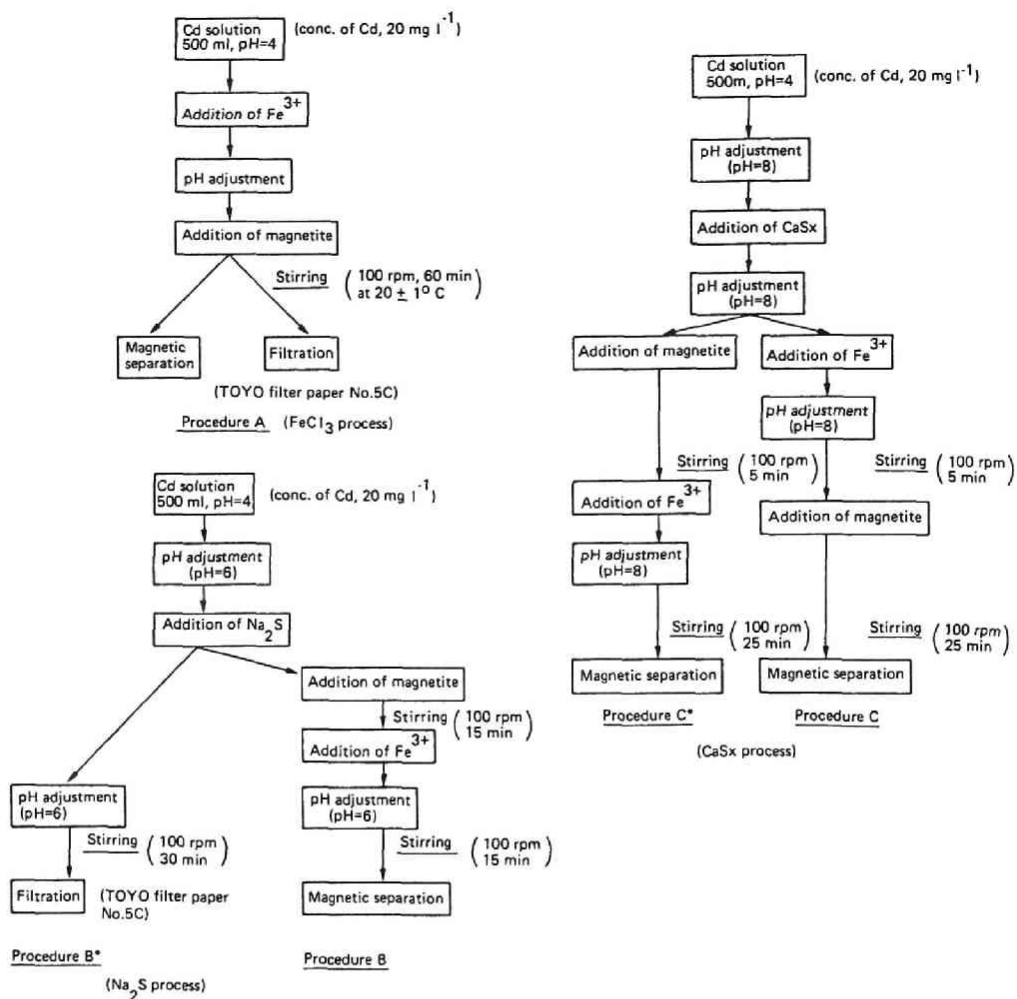


図 6-7 高濃度磁気分離処理の前処理手順

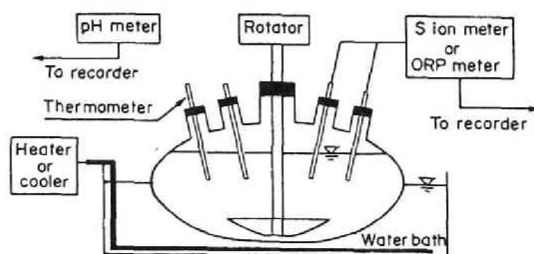


図 6-8 実験装置 (CaSx法)

示するようなpHメータ、イオウイオン電極等を備えた五ツ口フラスコに1ℓの液を入れて行った。以下に処理手順の概要について記述する。

図6-7に示した手順A (FeCl_3 法)ではカドミウム水溶液(濃度20mg/l, pH 4, 他の手順でも同様)に凝集剤として FeCl_3 を添加し、所定pHに調整したあとマグネタイトを添加し、ジャーテスターにより1時間の凝集操作(100rpm, 60min)を行った。生成した磁性沈殿は市販の小型永久磁石(Max. 0.1T)を反応液中に浸漬して分離するとともに、別に対照として東洋ろ紙No. 5Cによるろ過も行った。なお手順A及び以下の手順B, B*, C, C*における磁性沈殿の分離も高勾配磁気分離装置を用いず、上記の小型永久磁石によった。

手順B, B* (Na_2S 法)ではカドミウム水溶液を所定pHに調整したあと Na_2S を添加した。手順Bではそのあとマグネタイトを添加してジャーテスターにより凝集操作(100rpm, 15min)を行い、さらに少量の Fe^{3+} (FeCl_3)を添加、pH再調整を行って凝集操作(100rpm, 15min)を続け、生成した磁性沈殿を上記の小型永久磁石により磁気分離した。一方、手順B*は Na_2S を用いる通常の処理法であり、 Na_2S 添加後pHを再調整して凝集操作(100rpm, 30min)を行い、生成した沈殿を東洋ろ紙No. 5Cによりろ過した。手順B及び次に記述するC, C*では反応時に少量の Fe^{3+} を添加したが、これはマグネタイトと非磁性粒子の結合を助長するためである。

手順C, C*では、カドミウム水溶液をpH 8に調整したあとただちに、少量の塩酸により分解した多硫化カルシウム剤(関東薬製の石灰硫黄合剤、 CaS_x の含有率公称値は27.5%)を添加しpHを8に再調整した。そのあと手順Cでは少量の Fe^{3+} の添加とpH再調整を行い、凝集操作後にマグネタイトを添加し、さらに凝集操作を続けて生成した磁性沈殿を磁気分離した。また手順C*では先にマグネタイトを添加したあとに少量の Fe^{3+} を添加して凝集操作を行い、生成した磁性沈殿を磁気分離した。このように手順C, C*ではマグネタイトと Fe^{3+} の添加順序が異なっている。この反応中はイオンメータにより液中のイオウイオンの増減をモニターするとともにpHを8に保った。これは CaS_x 法ではpH 3~11の範囲で処理効率がpHにほとんど依存しないことによっ

ている。なお、予備的検討として多硫化カルシウムとカドミウムのモル比を変えて反応させ、沈殿物を5Aろ紙によりろ過したところ、図6-9に示すように当量以上で残留カドミウム濃度は0.05mg/l以下となった。この結果より、以下では CaS_x はCdの2倍当量に相当する量を添加することとし、この場合20mg/lのCd水溶

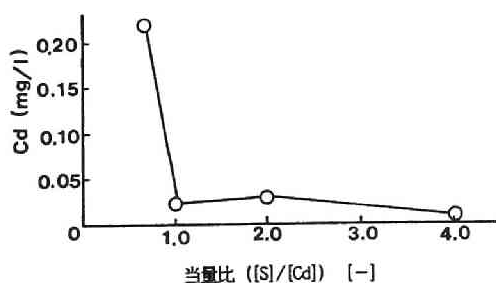


図 6-9 CaS_x とCdの当量比と残留カドミウムの関係

液に対するCaSx注入量は石灰硫黄合剤の成分値から0.2 mlと計算される。

上記の全ての実験は、処理効果に対する温度影響が少ないため約25℃で行い、実験中、反応液は塩酸あるいは水酸化ナトリウムにより常に所定pHに維持した。また各実験の固液分離後、所定pHの反応液を採取し、少量の塩酸でpHを約2に調整して沈殿を溶解させ、原子吸光分光分析装置によりCd濃度を分析した。図6-7中に示されていない他の実験条件については実験結果とともに後に示すことにする。

(2) 結果と考察

(a) FeCl₃ 法の利用

(i) Fe³⁺ 濃度の影響

図6-7の手順Aに従い、Fe³⁺の濃度変化に伴うCd除去率とpHの関係をもとめた結果を図6-10に示す。No. ①～⑥は磁気分離のデータとの相互比較のために沈殿をろ紙により分離した場合の結果であり、通常みられるようにFe³⁺を添加した場合のCd除去曲線はpHの低い方へと移動している。No. ⑦、⑧は磁気分離による結果であり、対応するろ紙による結果(No. ①、④)と比較すると、Fe³⁺無添加のNo. ⑦が少し低い値となっているものの、ほぼ一致する挙動を示しており、生成したCd(OH)₂のフロックはほぼマグネタイトに捕捉されていることがわかる。またNo. ⑧の場合、磁気分離後の液中の残留Fe濃度はわずかであり、Fe³⁺添加により生成したFe(OH)₃のフロックも磁気分離されていた。

(ii) マグネタイト濃度

図6-11は、添加Fe³⁺量を100mg/l一定、あるいはFe³⁺無添加の条件でマグネタイト量を変化させて処理した結果(pH 9.5)であり、Fe³⁺量が100mg/lの

No.	①	②	③	④
Fe ³⁺ 量(mg/l)	0	10	50	100
マグネタイト量(mg/l)	0	0	0	0
記号	●	▲	■	○
	⑤	⑥	⑦	⑧
500		5000	0	100
0		0	250	500
記号	△	□	▽	▼

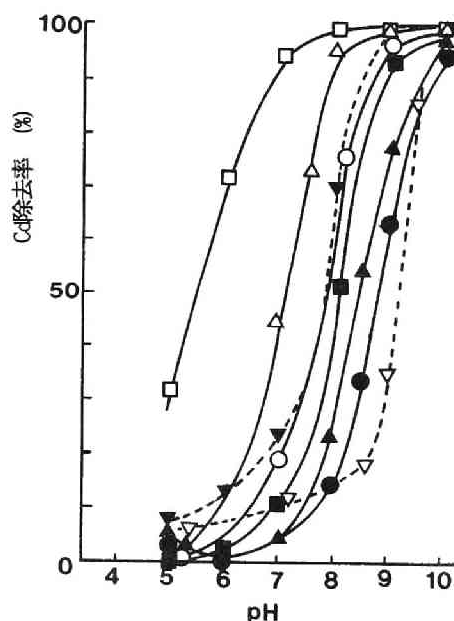


図6-10 Fe³⁺濃度変化に伴うCd除去率とpH (FeCl₃法, 手順A)

場合、マグネタイト量が25mg/lでは磁気分離が不可能であったが、50mg/l以上では95%以上のCdが除去された。¹³⁾ Fe^{3+} 無添加の場合の除去率は全体的に低下するが、磁気分離による除去率はろ紙によるそれよりも若干低下するにとどまり高々数%の差であり、マグネタイトのみでもかなり沈殿分離に有効であった。

以上の (i) (ii) の結果から、生成した $\text{Cd}(\text{OH})_2$ および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ はよくマグネタイト粒子に捕捉され、マグネタイト量がある程度以上存在すれば磁気分離が可能であることが判明した。

(b) Na_2S 法の利用

(i) pH の影響

図 6-7 に示した手順B に従い、当量比 $R_q ([\text{S}^{2-}]/[\text{Cd}^{2+}]) = 1.2$ においてCd除去率のpH依存性をもとめた結果を図 6-12に示す。Cd除去率は中性付近と高pH領域においてほぼ100%となっている。高pH領域において高除去率が得られているのは、アルカル凝集反応が関与しているためと考えられる。この結果より Na_2S 法における最適pH領域は 5.5~6.5 にあると判断し、以下の手順B、B* による実験はpH=6.0 下で行った。なお、上記実験では所定pHに調整後に Na_2S を添加したが、塩酸酸性下のカドミウム溶液に Na_2S を添加した場合は、pH 4~10の範囲では75~90%のCd除去率しか得られなかった。これは、 Na_2S を添加した際微細コロイドの生成が観察されたことから、所定pHに調整後も、ろ紙を通過する微細コロイドが残存したためと推察される。

(ii) 当量比の影響

つぎにpH=6 において手順B あるいはB*に従ってもとめた当量比 R_q とCd除去率との関係

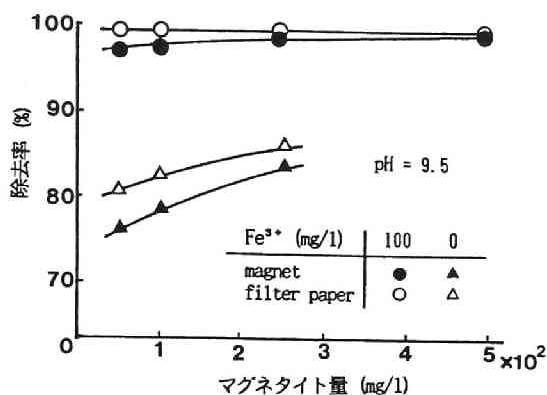


図 6-11 カドミウム除去率に及ぼすマグネタイト量の影響 (FeCl_3 法)

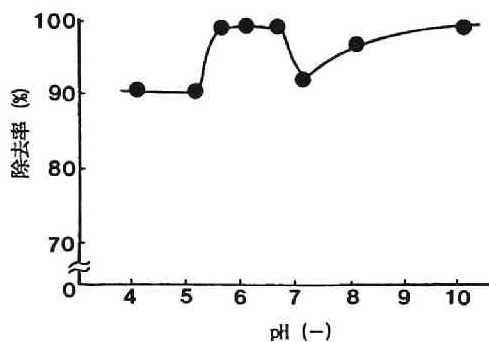


図 6-12 カドミウム除去率に及ぼすpHの影響 (Na_2S 法)

を図 6-13 に示す。手順B* (Fe無添加, ろ紙使用) では当量比約1.2 においてほぼ100 %の除去率を示し、それ以上の当量比では硫化カドミウム (CdS) の沈殿がコロイド化するため除去率が急激に低下した。一方、手順 B (Fe添加, 磁気分離) では当量比1.7 以上で除去率が90% 以上となっており、実処理を念頭におくとNa₂S添加量の制御に関してははるかに操作が容易である。またCd除去率の添加Fe³⁺量に対する依存性は図 6-14 のようであり、少量のFe³⁺を添加するだけで十分な磁気分離が可能であるが、その量が少ないほど除去率を高くしうる当量比範囲がせまくなる可能性がある。このようにFe³⁺が有効に作用する理由は、Fe³⁺によって硫化ナトリウムが消費されること、及び過剰の硫化ナトリウムにより生成粒子が微細になっても、それがFe(OH)₃ 沈殿 (あるいは鉄のヒドロキシ化合物) にとり込まれ、マグネタイトと結びついたあと磁気分離されるためと推察される。

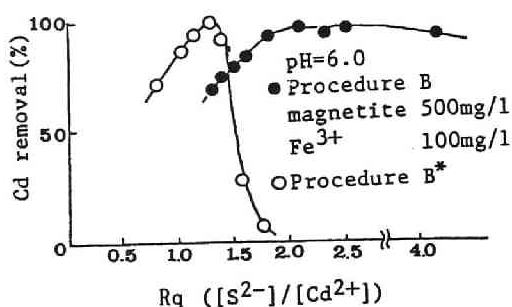


図 6-13 カドミウム除去に及ぼすRqの影響 (Na₂S法)

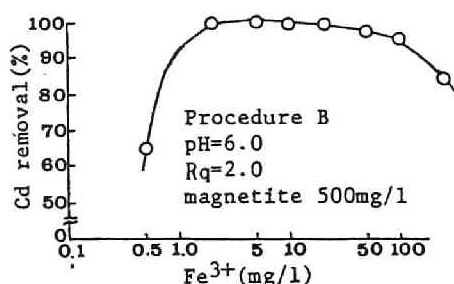


図 6-14 カドミウム除去に及ぼすFe³⁺添加の効果 (Na₂S法)

(c) CaSx法の利用¹⁴⁾

(i) 薬注順序

CaSx法ではCdS のほか固体状イオウ等も生成し、これへのカドミウムの吸着も予想されるため、CdS はもちろん固体状イオンの除去もCdの除去効率を上げるために重要である。しかしながら固体状イオンはコロイド状であるため沈殿分離も困難であり、その除去も含めた処理手順についてまず検討を行った。

図 6-15 に薬注順序を変えた場合のCd除去への影響を示す。実験は図 6-7 の手順C, C*あるいはそれを一部修正した手順に従って行い、それぞれCaSxを注入してpH調整後、図中のT₀, T₁の時点で図の記号表に従ってFe³⁺とマグネタイトを添加した。反応槽中の試料は随時サンプリングし、磁気分離後に分析に供した。この結果より、時間T₁でマグネタイトのみを添加した場合 (図中の○印) は25%のCdしか除去されず、実験開始17分後にFe³⁺

を添加したところ他の実験とほぼ同様の除去率を得ることができた。 Fe^{3+} 添加前の処理液中の磁性沈殿を磁気分離したところ、残留液が白濁しており、固体状イオウがマグネタイトと結合しにくいためこういった結果を生じたと考えられる。結果の全体的な傾向をみると Fe^{3+} の添加時期が早い方が残留Cd濃度が低くなっており、固体状イオウは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と結合あるいは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の網目状構造に捕捉されたのちマグネタイトとともに磁性沈殿を形成したと推察される。またマグネタイトの添加時期は処理結果に大きな影響を及ぼしていない。 Fe^{3+} の必要添加量はCd濃度あるいはCaSx添加量によって異なるが、本研究のようにCd=20mg/l、CaSx添加量0.2mg/lの場合は図6-16に示すように10mg/l程度が必要と考えられ、一連の実験ではこの値を採用している。

以上の結果に基づき処理手順を図6-17のように構成し、以下の実験はこれに従った。

(ii) 薬注量のモニター

CaSx及び Fe^{3+} の注入によるイオウイ

	T 0	T 1
○	—	magnetite
●	Fe^{3+}	magnetite
△	—	magnetite, Fe^{3+}
▲	magnetite, Fe^{3+}	—
□	magnetite	Fe^{3+}

T0, T1: time of additives addition

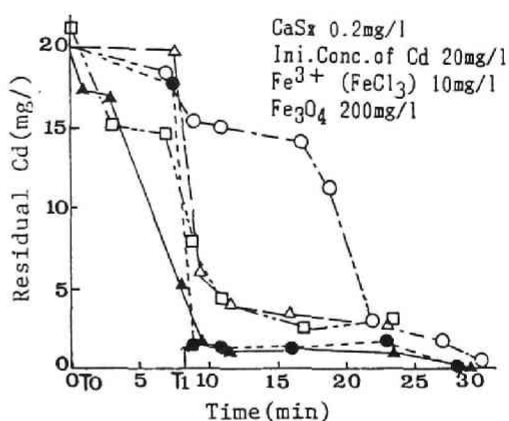


図 6-15 残留カドミウム濃度に及ぼす薬剤添加順序の影響 (CaSx法)

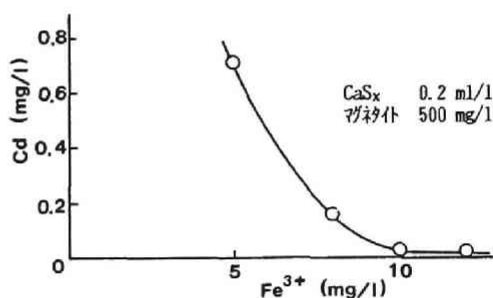


図 6-16 Fe^{3+} 添加量と残留カドミウム濃度の関係

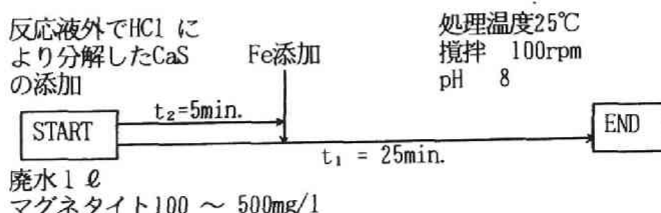


図 6-17. 多硫化カルシウム/磁気シード法処理手順

オンメータ（以下 Sイオンメータと記す）の動きを図 6-18に、またこのときの残留Cd濃度の変化を図 6-19に示す。両図中の A（CaSx添加量0.06ml/l）～ E（CaSx添加量0.15ml/l）の記号はそれぞれ対応している。この実験における添加マグネタイト量は 200 mg/l、 Fe^{3+} 量は10mg/lである。Sイオンメータの動きは、図 6-18の C, D の例からわかるようにCaSx添加とともにその指示が上昇し、 Fe^{3+} 添加とともに下降している。これは Fe^{3+} の添加により過剰の Sが Fe^{3+} により消費され Sイオンが減少したためと考えられる。図 6-19の結果より、Sイオンメータが図 6-18の Bのごとく変化するように薬注を行うのが最適であるが、このように制御することはかなり困難であるため、Sイオンメータの指示が十分上昇するまでCaSxを添加し、つぎに指示が十分低下するまで Fe^{3+} を添加すれば良好な結果が得られることが判明した。このときのCaSx添加量の目安は添加後の Sイオンメータの指示が図 6-18の Bのように低下するのではなく、C, D, E のように上昇後指示値が大きく変わらないことである。CaSxは保存中の分解等により注入液量から当量関係をもとめることは容易でないため、Sイオンメータで添加液量を監視できることの意義は大きい。

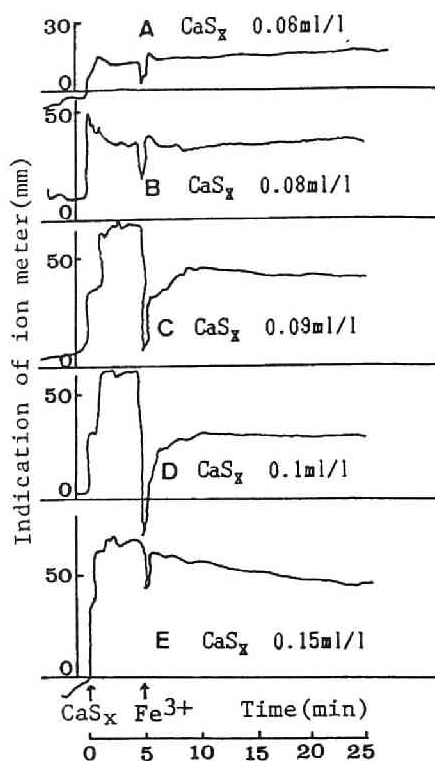


図 6-18 薬剤添加にともなうイオンメータの動き

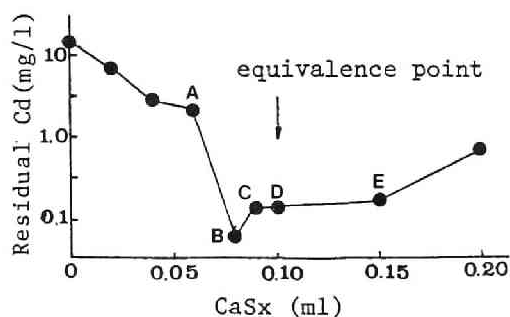


図 6-19 CaSx添加量と残留カドミウムの関係

6-4-3 磁性沈殿の高勾配磁気分離処理 (FeCl_3 法と Na_2S 法)

(1) 実験装置と方法

所定濃度のCd水溶液を図 6-7 の手順A (FeCl_3 法)、あるいは手順B (Na_2S 法)に従っ

て前処理し、得られた磁性沈殿を含む懸濁液を高勾配磁気分離装置に上向流で通水した。前処理条件を表 6-3 に示す。Run 1~5 は FeCl_3 法、また Run 6~9 は Na_2S 法によっている。Cd 濃度は Run 5 を除き 20mg/l であり、 Fe^{3+} 量、マグネタイト量、あるいは当量比等を変化させて実験を行っている。Run 5 では、Cd 濃度を 5 mg/l とし、他より低い濃度で実験を行っているが、 Fe^{3+} 添加量を少なくし、攪拌時間を 5 分に短縮している。高勾配磁気分離装置は第 5-5 節で用いたもの（図 4-15）と同様であり、フィルター部に SUS430 の円径の網（24メッシュ）を約 200枚充填した。高勾配磁気分離処理は印加磁場（ H_0 ）8kOe、流速（ V_0 ）100m/hr で行った。

(2) 結果と考察

FeCl_3 法で前処理した処理結果 (Run 1~5) を図 6-20 に、また Na_2S 法で前処理した処理結果 (Run 6~9) を図 6-21 に示す。高勾配磁気分離処理では通常の急速砂ろ過法と比較すると 1 桁大きな速で操作するにもかかわらず、一部の例を除いて初期にはおおむね 90% 以上の除去率となっている。とくに、

表 6-3 高勾配磁気分離処理の前処理条件

No.	Cd (mg/l)	Fe^{3+} (mg/l)	Ra (-)	Fe_3O_4 (mg/l)	pH (-)	攪拌時間 (min)
1	20	100		500	9.5	30
2	20	100		100	9.5	30
3	20	20		50	9.5	30
4	20	0		100	10.0	30
5	5	10		500	10.0	5
6	20	50	1.7	100	6.0	30
7	20	10	2.0	500	6.0	30
8	20	100	2.0	500	6.0	30
9	20	0	1.2	250	6.0	30

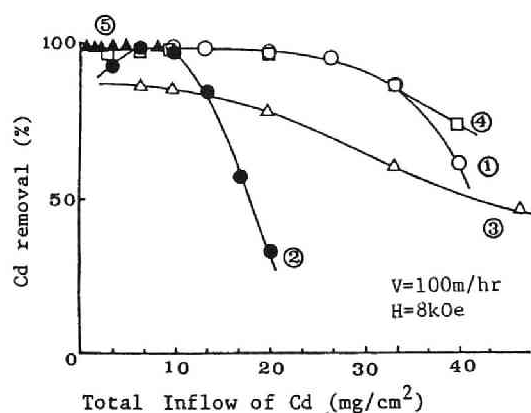


図 6-20 カドミウム含有磁性沈殿の高勾配磁気分離処理 (FeCl_3 法)

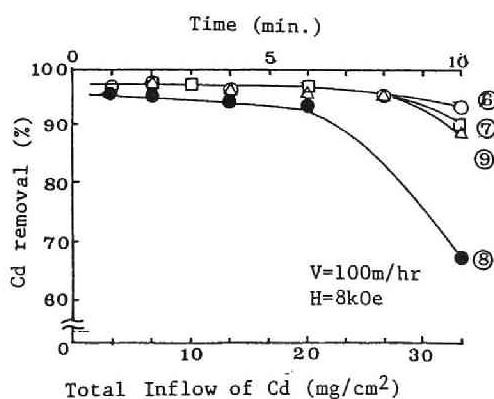


図 6-21 カドミウム含有磁性沈殿の高勾配磁気分離処理 (Na_2S 法)

Run 1, 4, 6, 7, 9 のように添加マグネタイト量が多いかあるいは Fe^{3+} による生成フロック量が比較的少ない場合は、Cd流入量が $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度以上ではじめて破過の傾向を示しており、Cdの飽和捕集量をかなり大きくとることができる。一方、Run 2 のようにマグネタイト量に対する非磁性粒子量の比が大きい場合は、フィルターからの非磁性粒子の破過が早い段階でおこっている。ただしRun 2, Run 3 を含め全てのRun でマグネタイトの流出はほとんどでみられなかった。以上のことは高勾配磁気分離装置のフィルター部に捕捉される磁性沈殿量が磁性沈殿の磁化の減少とともに減少することを示している。

表 6-4 は FeCl_3 法においてCd濃度を $20\text{mg}/\text{l}$ 、マグネタイト濃度を $500\text{mg}/\text{l}$ 一定とし、添加する Fe^{3+} 量をそれぞれ変化させて調整した磁性沈殿の磁化を表わしている。 σ_1 、 $\sigma_{0.1}$ はそれぞれ 1.0 T 、 0.1 T の磁場下での測定値である。この表及び図 6-20、

表 6-4 磁性沈殿の磁化

No.	Fe_3O_4 (mg/l)	Fe^{3+} (mg/l)	σ_1 (emu/g)	$\sigma_{0.1}$ (emu/g)
1	500	0	84.5	63.0
2	500	100	61.1	46.4
3	500	200	34.8	26.9
4	500	500	16.8	10.3
5	500	5000	1.94	0.29

σ_1 、 $\sigma_{0.1}$; 磁場強度 1.0 T あるいは 0.1 T における磁化

6-21の結果より、早期の破過が生じない高勾配磁気分離処理を行おうとすると、本実験における処理条件のもとでは磁性沈殿の磁化として少なくとも $30\sim 40\text{emu}/\text{g}$ 以上を確保する必要があることがわかる。ただし図 6-20の Run 3のように、添加 Fe^{3+} 量と比較してマグネタイト量が2.5 倍あり、Run 2 などと比較すると磁性沈殿の磁化としてはそれほど低くない場合でも、添加するマグネタイト量の絶対量が少なければ、フィルターにおける磁性沈殿の保持が十分でないことから除去率自体が低下する。したがって良好な分離を行うには Fe^{3+} 量にかかわらず $100\text{ mg}/\text{l}$ 程度以上のマグネタイトが必要であると考えられる。

以上の結果から、添加 Fe^{3+} 量をできるだけ少なくしうる処理条件が望ましいと言えるが、 Fe^{3+} 無添加の場合は、前処理におけるpHやCdに対する硫化ナトリウムの当量比に制約があることに留意しなければならない。なお、高勾配磁気分離処理においては大きなフロックの生成は重要でないことから、Run 5 では攪拌時間5分で前処理しているが 100% 近い除去率を得ており、本法によればこのような凝集操作の短縮化もある程度可能であると考えられる。

6-5 多硫化カルシウム法-磁気シード法-磁気分離法による模擬廃水と実廃水の処理

6-5-1 概説

凝集法として CaSx を利用する場合は Na_2S を利用する場合とは異なり、Caや遊離したSの

存在により、オルトリン酸等の重金属以外の物質についても除去しうる可能性がある。CaSx法による重金属以外の物質の除去については荒谷ら⁵⁾により一部報告されているものの、必ずしも多くの知見が得られているとは言えず、さらに磁気分離法を組み合わせた例はない。

本節では、前節で検討したCaSx法－磁気シード法－（高勾配）磁気分離法による方法により、カドミウム以外の物質を単独にあるいは複合して含む模擬廃水の処理を行い、個々の物質に対する本法の処理性能と除去機構について調べると同時に、実廃水として多種多様な物質を含む清掃工場洗煙廃水を例にとりあげ、本法の実廃水処理への適用性について検討を加える。

6-5-2 各種物質の処理¹⁴⁾

(1) 実験方法

各種重金属(Cd, Pb, Cr, Zn)、リン、有機物、SS、フッ素(F)、ホウ素(B)等種々の物質が単独に含まれるか、あるいは共存している模擬廃水を図 6-17の手順で前処理し、生成した磁性沈殿を小型永久磁石(max. 0.1T)により磁気分離した。実験装置には第 6-4-2項で示したもの(図 6-8)を利用した。20mg/lのCdを処理する場合の典型的な処理条件はCaSx溶液0.1mℓ(ほぼCdと反応当量)、添加Fe³⁺量10mg/l、添加マグネタイト量 200 mg/l、Fe添加までの時間 $t_1=5$ min.、全前処理時間 $t_2=25$ min.、pH=8であり、以下ではこの条件に準じて処理実験を行った。具体的な条件は結果とともに示す。なお重金属の処理ではSイオンメータにより監視を行い、第 6-4-2項で検討した反応の監視がCd以外でも有効であるかどうかを確認した。各種物質の濃度は以下の分析法により求めた。

- ・重金属：塩酸酸性(0.1N)としたのち原子吸光法、
- ・リン酸：JISK0102
- ・フッ素：イオンクロマトグラフィー法
- ・ホウ素：JISK0102
- ・有機物：TOC 法
- ・SS：積分球式濁度計

これらの実験で模擬廃水として用いた試薬は以下の通りである。

- ・カドミウム(Cd)：塩化カドミウム(CdCl_2)
- ・亜鉛(Zn)：塩化亜鉛(ZnCl_2)
- ・鉛(Pb)：硝酸鉛($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)
- ・クロム(Cr(IV))：クロム酸カリウム(K_2CrO_4)
- ・オルトリン酸(PO_4^{3-})：リン酸1カリウム(KH_2PO_4)
- ・易分解性有機物：D-グルコース($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
- ・難分解性有機物：ポリビニルアルコール(PVA, $[\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}]_n$ ($n \approx 500$))
- ・フッ素(F)：フッ化ナトリウム(NaF)
- ・ホウ素(B)：ホウ酸(H_3BO_3)
- ・SS：カオリン

(2) 実験結果と考察

(a) 重金属

Cd, Pb, Zn, Crをそれぞれ単独に処理した場合の処理条件と結果を表 6-5 に示す。生成した懸濁物の固液分離分離にろ紙（東洋ろ紙No. 5A, 5C）を用いた場合は、表中の磁気分離による値よりさらに1桁小さい処理濃度が得られるが、上記試験によっても処理水は排水基準を満足しており、より強力な磁場下での処理ではさらに残留濃度は低下すると考えられる。イオウイオンメータによる反応監視は、Pb, ZnについてはCdと同様に有効であったが、Crについては処理操作の有効な指標とはならなかった。これは、Cd, Pb, Znが表 6-2 の反応式に従い硫化物として除去されるのに対し、Cr(VI)についてはCaSxの分解により発生したH₂S等の効果によりCr(III)に還元されたのち水酸化物として除去されるためと考えられる。

表 6-5 重金属の処理条件と結果

Run No.		処 理 条 件					処理結果 残留濃度 (mg/l)
		原水 (mg/l)	pH (-)	CaSx (ml/l)	Fe ³⁺ (mg/l)	Fe ₃ O ₄ (mg/l)	
1	Cd	20	8	0.1	10	200	0.088
2	Pb	40	8	0.1	10	200	0.068
3	Zn	12	8	0.1	20	200	0.014
4	Cr	15	8	0.1	33	200	0.488

Cd, Pb, Zn, Crを同時に含むモデル廃水を処理した結果を表 6-6 に示す。本実験ではPbとCrO₄²⁻が反応をおこしPbCrO₄が生成することが考えられるため、原水中の濃度が低いCrについては処理水中の濃度も低いのは当然として、いずれの場合も99.5%以上の除去率が得られている。この結果より、混合系でかつ

表 6-6 モデル混合廃水の処理 (Run 5)

	原水	処理水	除去率(%)
Cd(mg/l)	10	0.051	99.5
Pb(mg/l)	40	0.180	99.6
Zn(mg/l)	70	0.125	99.8
Cr(mg/l)	2	trace	100.0

pH = 8, CaSx = 1.0 mg/l, Fe³⁺ = 20 mg/l
Fe₃O₄ = 400 mg/l

含有重金属濃度が高いためにCaSx量も多く必要な場合でも、適量の凝集剤やマグネタイトを添加することにより、排水基準値以下の濃度を達成できることが判明した。

(b) オルトリン酸

Cd, Zn, PO₄³⁻の共存模擬廃液について処理を行った結果を図 6-22, 6-23に示す。図中の各物質の濃度は処理前の濃度である。図 6-22 のたて軸には残留カドミウム濃度

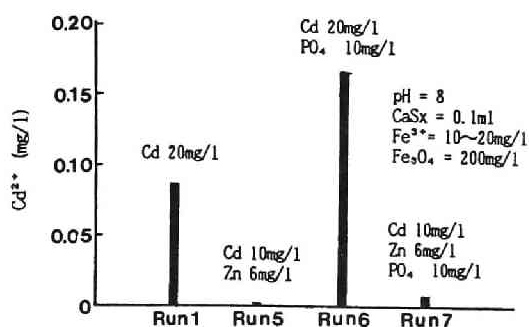


図 6-22 共存系におけるカドミウムの処理性

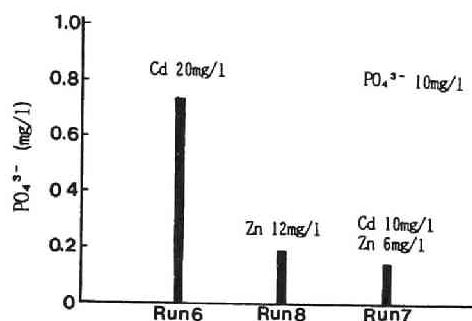


図 6-23 共存系における $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の処理性
(Run 8の処理条件は図 6-22と同じ)

を、また図 6-23のたて軸には残留リン酸濃度をとっている。 PO_4^{3-} が存在する場合、共存重金属の除去率は低下する傾向があるものの、 PO_4^{3-} については10mg/lのものが92%以上除去されることが判明した。 PO_4^{3-} はCaSx中のCaとの反応により除去されと考えられる。なお、 Fe^{3+} の添加をCaSxの添加より前に行った場合は固体状イオウが処理水中に残存し、共存しているCdの除去率が50%以下となった。これは添加した Fe^{3+} とオルトリン酸が先に難溶性塩を生成し、 Fe^{3+} 量が不足したためと考えられる。またオルトリン酸はマグネタイトのみと混合することによりその約10%が除去された。

(C) 溶解性有機物 (D-グルコース、PVA)、フッ素(F)、ホウ素(B)、SS

上記のいずれかの物質とCdの共存模擬廃水の処理条件と結果を表 6-7 に示す。D-グルコースの共存はCd除去に対してほとんど影響しないが、D-グルコース自身は10%弱しか除去されないことがわかった。一方、ポリビニールアルコール (PVA、難分解性有機物) はRun 10のような通常の薬注条件でもその50%弱が除去されたが、Cdの除去も若干低下し

表 6-7 有機物・SS・F・Bの処理条件と結果

Run	模 擬 廃 水			処 理 条 件			処 理 結 果	
	物 質	濃度 (mg/l)	Cd (mg/l)	Fe (mg/l)	CaSx (ml/l)	Fe_3O_4 (mg/l)	Cd (mg/l)	濃度 (除去率) (mg/l) (%)
9	D-glucose	100	20	20	0.2	200	0.19	92.3 (9.2)
10	PVA	65.2	20	20	0.2	200	0.35	34.1 (47.7)
11	PVA	65.2	20	80	0.8	200	0.015	8.2 (87.4)
12	SS	300	20	20	0.2	200	0.072	6.1 (98.0)
13	F	50	20	20	0.2	200	0.044	45.0 (10.0)
14	B	20	20	15	0.2	200	0.132	18.3 (8.5)

た。しかし、CaSxやFe³⁺の添加量を増加すればCdの除去率も高くなるとともにPVA も90% 近く除去された。これら有機物はFe³⁺による凝集効果あるいは固体状イオウ表面への吸着によって除去されると考えられる。F はCa量が過小のため10%前後しか除去されていない。B はMgCO₃をさらに添加することにより、生成したCaCO₃とMg(OH)₂への吸着による除去効果¹⁵⁾を調べたがほとんど効果が認められず、Cd除去も多少妨害された。ただし沈殿形成自体には問題がなく比較的沈降性のよい暗緑色沈殿が生成した。SS（カオリン）については高濃度にもかかわらず非常によく除去された。

6-5-3 実廃水の処理

(1) 実験装置と方法

実廃水の例として種々の汚濁物質を含む清掃工場洗煙廃水を取りあげ、図 6-17に示した前処理手順に従い、CaSx法-磁気シード法で生成した磁性沈殿を含む懸濁液を高勾配磁気分離法により処理した。本廃水は重金属をはじめとする多種多様な物質を含み¹⁶⁾、とくに塩濃度と水銀濃度が高い点に特徴がある。廃水の外観は、淡黄褐色透明液で褐色のフロックが存在し、このフロックは放置すると沈降して上澄液は淡黄緑色となった。また液表面には少量の油膜がみられた。

前処理条件を表 6-8 に示す。実験は実験Aと実験Bの2種類行っており、実験Aの前処理手順は前記の模擬廃水の場合と同様であるが、実験Bでは凝集段階でノニオン系高分子凝集剤を1 mg/lだけ添加した。この際イオウイオンメータによる反応のモニターを行い、複雑な組成を有する実廃水に対する有効性についても調べた。磁性沈殿を含む懸濁液は短時間静置したのち、上澄水15ℓを高勾配磁気分離装置に通水し、原水とフィルターを一回通過しただけの処理水を分析に供した。用いた高勾配磁気分離装置は第 4-3-3項で用いたものと同じであり、処理条件は磁場強度10kOe、流速100 m/hrとした。各種物質の濃度は高勾配磁気分離装置の流出水について前項の模擬廃水の場合と同様の方法によりとめた。なお水銀は還元気化後原子吸光法によった。

表 6-8 実廃水の処理条件

	T1 (min)	T2 (min)	pH (-)	CaSx (ml/l)	Fe ₃ O ₄ (mg/l)	Fe (mg/l)	Polymer (mg/l)	Sed. time (min)
実験A	25	5	8	0.4	500	30	—	30
実験B	25	5	8	1.0	500	50	1 (nonion)	5

(2) 実験結果

実験に用いた清掃工場洗煙廃水の含有成分分析値を処理結果とともに表 6-9 に示す。 PO_4^{3-} については検出されずCa濃度が高いことからすでに共沈除去されたものと考えられる。処理結果は実験開始後数分以後において処理水質が安定期に達してからの平均値である。図 6-24~34に処理水中のCd, Pb, Zn, Cr, Cu, Mn, Fe, Hg, B, SS, TOCの経時変化を示す。これらの中にはもともと廃水中の含有濃度が低いものもあるが、いずれも処理20分間において破過の傾向はみられず、実験AではHgを除いて各種物質を排水基準以下に処理できた。ただしHgに関しても除去率は99.2%であり、排水基準は達成できなかったものの高除去率であった。さらにHg除去率を高めるとともに沈降時間を短縮するために、実験Bでノニオン系ポリマーを添加したところ、水銀を含めほとんどの物質について排水基準を十分に達成する処理結果が得られた。なおフッ素(F)はCaが不足しているためあまり除去されず、またホウ素(B)に関しては表 6-7 に示したように模擬廃水を用いたピーカテストではほとんど除去されないのに対して、実廃水では別の実験結果をもあわせると40~80%が除去されるという結果を得ており、ホウ素の存在形態によってはマグネタイト等に吸着して除去されるものと推察される。磁性沈殿は比重の大きいマグネタイトを含むため元来沈降性はよいが、実験Bのようにポリマーを添加すると磁性沈殿の比較的大きなフロックが生成され、5分間の沈降時間でも大きなフロックはほとんど沈降分離された。全処理時間は前処理と高勾配磁気分離処理の時間(20分)を含めて実験Aで約1時間20分、実験Bで1時間弱であり、いずれにしても非常に短時間で処理が可能である。また処理中において H_2S 臭はほとんど感じられなかった。

処理反応中のイオウイオンメータの動きは、 CaSx の添加および Fe^{3+} の添加により明確な指示値の上下を示して、ピーカテストと同様の反応の進行を示していた。したがってこうした複雑な組成を有する廃水についてもイオウイオンメータによる反応の監視は十分有効であった。

以上により CaSx 法-磁気シード法-高勾配磁気分離法の組み合わせ処理によれば水銀をはじめとする多種多様な成分を含有する廃水を高効率に処理しうることが明らかとなり、同法が処理性能の面からみて十分に有効な方法であることを示し得た。

表 6-9 実 廃 水 の 処 理 結 果 (単位:mg/l)

	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu	Mn	Hg	B	F	TOC	SS	pH
原 水 水 質	0.35	4.8	17.0	1.0	0.7	0.2	15.0	13.1	58.0	18.0	27.0	8.2
処理結果 実験A	0.003	0.128	0.35	0.11	0.24	0.13	0.117	2.51	46.6	10.4	2.6	
実験B	0.01	0.051	0.05	0.11	0.30	0.24	0.003	10.7	45.1	8.5	4.7	
排 水 基 準	0.1	1	5	0.5	3	10	0.005		15	-	200	

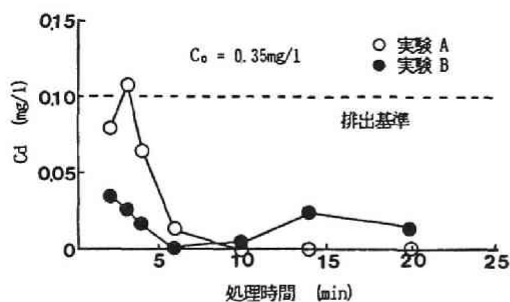


図 6-24 高勾配磁気分離処理における流出Cd濃度

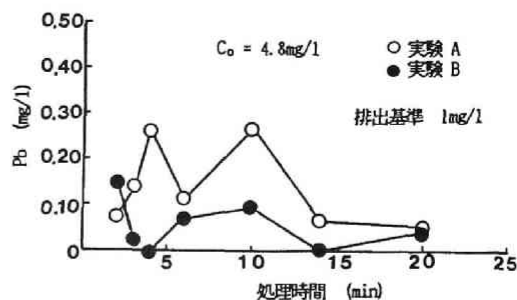


図 6-25 高勾配磁気分離処理における流出Pb濃度

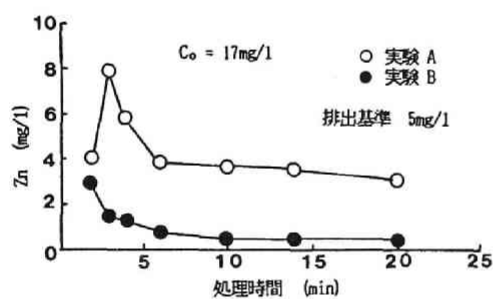


図 6-26 高勾配磁気分離処理における流出Zn濃度

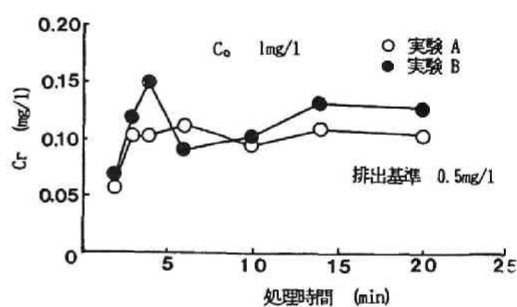


図 6-27 高勾配磁気分離処理における流出Cr濃度

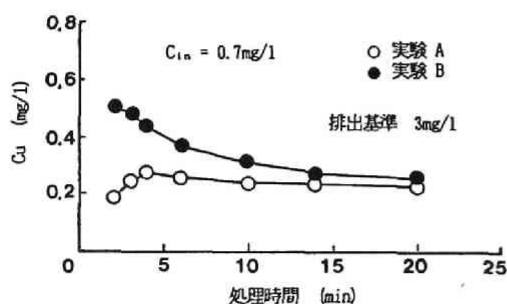


図 6-28 高勾配磁気分離処理における流出Cu濃度

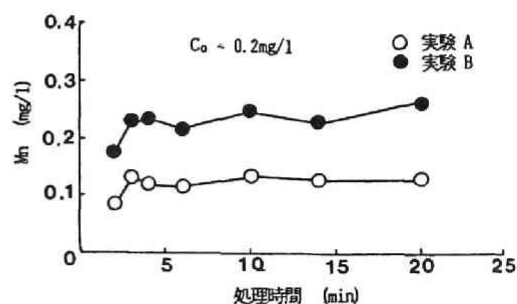


図 6-29 高勾配磁気分離処理における流出Mn濃度

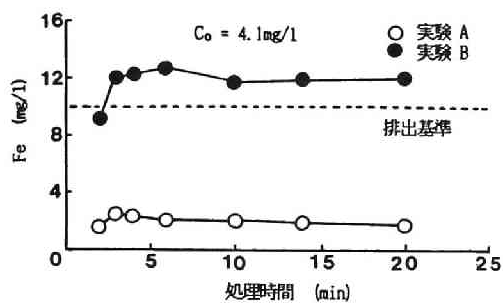


図 6-30 高勾配磁気分離処理における流出Fe濃度

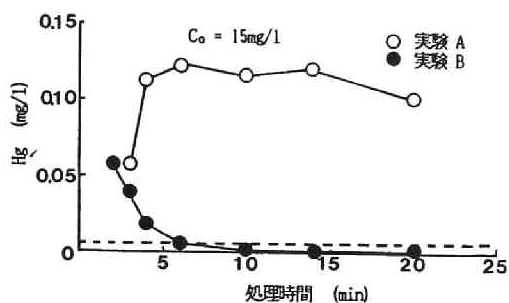


図 6-31 高勾配磁気分離処理における流出Hg濃度

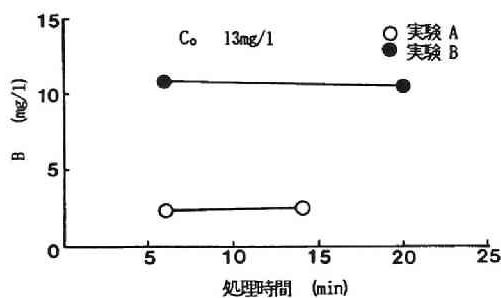


図 6-32 高勾配磁気分離処理における流出B濃度

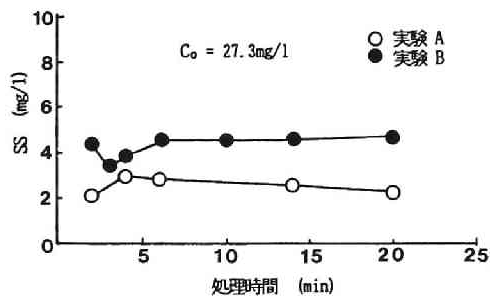


図 6-33 高勾配磁気分離処理における流出SS濃度

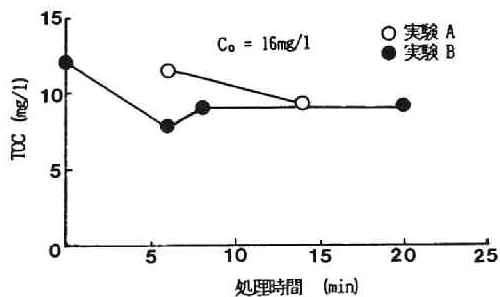


図 6-34 高勾配磁気分離処理における流出TOC 濃度

6-6 結言

本章では、必要に応じて化学的凝集法を併用した磁気シード法による前処理と高勾配磁気分離法とを組合わせた方法による廃水中の非磁性物質の除去について実験的に検討を加えた。得られた成果を以下に要約する。

第 6-3 節では非磁性粒子としてカオリンを例にとり、その磁気シード法による前処理と得られた磁性沈殿の高勾配磁気分離処理を行った。

1 カオリンの除去率は懸濁液のpHに依存し、pH 7以下ではカオリン量の 2倍程度のマグネタイトを添加することにより、破過の傾向もみられず90%以上の除去率が得られた。

2 懸濁液のpHが7以上では、7以下の場合よりもカオリン除去率が低下したが、少量の鉄塩を添加することにより除去率が改善された。これは、マグネタイトへの粒子の結合が不利な条件下においても、少量の凝集剤がそれらの粒子結合を助長する結果と推定された。

第 6-4 節では、カドミウム水溶液を対象に磁性沈殿生成の条件と手順、及び磁性沈殿の高勾配磁気分離特性について検討した。

3. 凝集法としてアルカリ凝集法を用いる場合、カドミウム水溶液に塩化第二鉄を添加し、所定pH調整後にマグネタイトを加えて凝集操作を行うことにより水酸化カドミウムのフロックを含む良好な磁性沈殿が生成し、市販磁石による磁気分離により100%近いカドミウム除去率が得られることが明らかとなった。塩化第二鉄を添加しなくともpHを高く(pH 9.5 ~10) することにより沈殿の磁気分離は可能であったが、塩化第二鉄を加えることにより、より低いpH域でも沈殿分離が可能であった。ただし多量に塩化第二鉄を添加することは非磁性物質を増加させ、磁気分離には不利であった。

4. 凝集法として硫化ソーダ法を用いる場合、カドミウム水溶液をpH6.0 (5.5~6.5 が最適) に調整後硫化ソーダを添加して凝集操作を行い、その後マグネタイトを加え、さらに少量の塩化第二鉄を添加することにより硫化カドミウムのフロックを含む良好な磁性沈殿が生成し、市販磁石による磁気分離により100 %近いカドミウム除去率が得られることが明らかとなった。塩化第二鉄無添加では硫化ソーダを当量比約 1.2となるように添加するとほぼ100 %のカドミウム除去率が得られたが、当量比をそれ以上とすると除去率は急激に低下した。少量の塩化第二鉄を添加すると高いカドミウム除去率が得られる当量比範囲が広がり、十分な磁気分離も可能であった。

5. 凝集法として多硫化カルシウムを用いる場合、マグネタイトの添加時期は処理結果にあまり影響しなかったが、塩化第二鉄は生成した固体状イオウのマグネタイトへの結合

を助長するため多硫化カルシウム添加後比較的早期に添加する方が良いことが明らかになった。これに基づき、カドミウム水溶液に適量の多硫化カルシウムとマグネタイトを添加し、5 分後に塩化第二鉄を添加して凝集操作を行うことにより良好な磁性沈殿が生成し、市販磁石による磁気分離により100 %近いカドミウム除去率が得られた。また薬剤添加量はイオウイオンメータによる監視により制御できることが判明した。

6. アルカリ凝集沈殿法及び硫化ソーダ法を用いてカドミウム水溶液を前処理して得た磁性沈殿を含む懸濁液を高勾配磁気分離処理し、その処理特性を明らかにした。すなわち、適当な前処理条件を選択すれば磁場強度8kOeのもとで、100m/hr の高速通水を行っても高いカドミウム除去率が得られ、その破過時間は非磁性物質とマグネタイトの比、つまり磁性沈殿の磁化に依存し、早期の破過を防ぐためには少なくとも30~40emu/g の磁化が必要であることがわかった。また本法では十分に凝集していない微細粒子についても分離が可能であり、前処理時間の短縮化を含めた高速処理を達成し得た。

第 6-5 節では多硫化カルシウム法-磁気シード法-(高勾配)磁気分離法による模擬廃水および清掃工場洗煙廃水の処理を行い、同法の廃水処理への適用性について検討を加えた。

7 模擬廃水の処理では以下のことが判明した。

- (1) カドミウム、鉛、亜鉛、クロムといった重金属は除去率99.5%以上の処理が可能である。イオウイオンメータによる反応監視はクロム以外については有効であったが、クロムは水酸化物で除去されるために処理操作の有効な指標とはならない。
- (2) オルトリン酸については10mg/ml のものが92% 以上除去される。
- (3) D グルコースは10%弱しか除去されないがポリビニールアルコールについては通常の薬注条件でも50%弱が除去され、さらに薬注量を増加することにより90%近くが除去される。
- (4) フッ素は添加するカルシウム量がそれほど多くないため10%前後しか除去されない。
- (5) SSとしてのカオリンは高濃度(300mg/ml)であっても100 %近くが除去される。

8. 多種多様な汚濁物質を含む清掃工場洗煙廃水を前処理後、磁場強度10kOe、流速100m/hrの条件で高勾配磁気分離処理を行ったところ以下のことが判明した。

- (1) 前処理時間及び20分間の通水時間を含め1時間程度の短時間で、重金属をはじめとする各物質を廃水基準以下に処理できる。
- (2) とくに水銀については15mg/lのものが0.003mg/l まで処理でき、高除去率を達成しうる。この際ノニオン性ポリマーの添加は水銀の除去率を高めるとともに処理時

間の短縮化に有効である。

- (3) イオウイオンメータによる反応監視と薬注量の制御は複雑な組成を有する廃水についても有効である。

[第6章の参考文献]

- 1) J.H.P. Watson : Magnetic Filtration, J. Appl. Phys. 44 (9), 4209 (1973).
- 2) N. Stumm and J.J. Morgan (安部喜也, 半谷高久 訳) : 一般水質化学 (上), 共立出版 (1975).
- 3) 守屋雅文, 井町臣男 : ゴミ焼却場廃水の重金属処理について, PPM, 9 (5), 36 (1978).
- 4) 永井影一郎, 岡宗次郎 : 無機化学ハンドブック, 技報堂 (1974).
- 5) 荒谷敏郎, 中田康介, 矢野武夫 : 石灰硫黄合剤 (多硫化カルシウム) を使用したCOD, 重金属処理, 化学工学協会第40年会研究発表講演要旨集, A304, 88 (1975).
- 6) T. Aratani, K. Yahikozawa, and H. Matoba : Conditions for the Precipitation of Heavy Metals from Wastewater by the Lime Sulfurated Solution (Calcium Polysulfide) Process, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 51 (6), 1755 (1978).
- 7) 矢野武夫, 荒谷敏郎 : 凝集沈殿式重金属廃水処理プロセスとスラリー処理, 用水と廃水, 21 (11), 3 (1979).
- 8) 荒谷敏郎, 小森善之, 吉川真司, 矢野武夫 : マスキング剤, 洗剤共存下における重金属凝集沈殿処理, 化学工学協会第45年会研究発表講演要旨集, B308, 149 (1980).
- 9) 荒谷敏郎 : 廃水処理の新しい考え方と将来の動向 [多硫化カルシウムを用いた重金属廃水処理プロセス], 1979年化学プラント技術会議資料, 9-3-1 (1979).
- 10) 寺島泰, 尾崎博明, 川那辺純二 : 磁気分離法によるカドミウムの除去とその前処理方法について, 京都大学環境衛生工学研究会第4回シンポジウム講演論文集, 143 (1982).
- 11) Y. Terashima, H. Ozaki, and M. Sekine : Removal of Dissolved Heavy Metals by Chemical Coagulation, Magnetic Seeding and High Gradient Magnetic Filtration, Water Research, 20 (5), 537 (1986).
- 12) 寺島泰, 尾崎博明, 川那辺純二 : 磁気分離法によるカドミウムの除去とその前処理方法について, 第19回下水道研究発表会, 365 (1982).
- 13) 寺島泰, 尾崎博明, 関根雅彦 : 多硫化カルシウム法における反応制御と処理の磁気分離への応用, 化学工学協会第17回秋季大会研究発表講演要旨集, 236 (1983).
- 14) 寺島泰, 尾崎博明, 関根雅彦 : 多硫化カルシウムと磁性捕捉剤を併用した廃水処理方法について, 第36回土木学会年次学術講演会講演概要集 (2部), 817 (1983).
- 15) D.C. Christensen and J.A. McNeese : Removal of Arsenic and Boron from

Geothermal Brines, Proceedings of the 32nd Industrial Waste Conference (Purdue University), 242 (1977).

- 16) 土屋恭一，福井博，渡辺一法，淡路宣男，高橋一三：ごみ焼却場排水等の実態とその処理－Ⅰ．ごみ焼却場排水等の実態調査(1)，用水と廃水，23 (2)，58 (1981)．

第 7 章 磁性沈殿の生成機構と磁性線への捕集特性ならびに添加物質の回収方法に関する研究

7-1 緒 言

前章では磁気シード法を用いた非磁性物質の処理について検討を行ったが、非磁性物質が強磁性粒子と結合して磁性沈殿を生成する機構については十分な説明を加えなかった。また、生成した磁性沈殿が磁性線上に捕集、堆積していく状況についても従来ほとんど検討されていない。さらに、捕集された磁性沈殿は破過が始まる前にフィルターより逆洗されるが、それに含まれるマグネタイト等の添加物質は再利用と生成汚泥の減容化のために回収する必要がある、その方法の確立が重要である。

以上のような観点から本章では、磁性沈殿の磁性線上への捕集・堆積過程とその影響因子並びに磁性沈殿の生成機構を明らかにするとともに、磁性沈殿からの添加物質の回収方法について考究することを目的とする。

第 7-2 節では磁性沈殿の単一磁性線上への捕集・堆積過程とその操作条件等による影響の把握に努める。第 7-3 節では、前章及び第 7-2 節の結果をも参考にしながら磁性沈殿生成機構を明らかにする。また第 7-4 節では磁性沈殿生成機構を基礎として、強磁性粒子等の添加物質の回収方法とその条件について検討する。第 7-5 節は本章で得られた結果の要約である。

7-2 磁性沈殿の単一磁性線上への捕集・堆積過程とその影響因子¹⁾

7-2-1 概説

非磁性粒子を含む磁性沈殿を高勾配磁気分離する場合、適当な前処理方法と条件を選択することにより高効率の分離が可能であることはすでに示した通りであるが、従来、磁性沈殿のフィルター（磁性線）への捕集特性については感覚的にとらえられているに過ぎない。磁性沈殿は不定形かつ不均一体であるため、その捕集性能を磁性粒子の場合と同様に定量的にもとめることは困難であるが、本節では、種々の条件下における単一磁性線上への磁性沈殿の捕集・堆積過程を直接的な観察により追跡することにより、磁性沈殿の捕集特性と前処理条件及び操作条件との関連をより具体的に把握することを試みた。

7-2-2 実験装置と方法

非磁性粒子の代表として $20\mu\text{m}$ 以下に整粒したカオリンを用い、所定量のカオリンと強

磁性粒子（マグネタイト）とを水中に懸濁させ、さらに必要に応じて少量の塩化第二鉄を加え、所定 pH 下で凝集させることにより磁性沈殿を得た。つぎに、この磁性沈殿を含む懸濁液を、第 2-3-3 項で用いた実験用セル（図 2-16, 2-17）、すなわち 1 本の磁性線（SUS 430、半径 400 μm ）を磁場および流れに垂直に設置した透明アクリル性のセル（角柱状、17mm \times 20mm）中に上向流で流し、これに磁場を印加して磁性沈殿が磁性線上に堆積していく様子をテレビカメラにより記録した。懸濁液温度は 20 $^{\circ}\text{C}$ とし、pH は、マグネタイトとカオリンによる実験では 6、さらに塩化第二鉄を加える実験では 7 あるいは 9 とした。また、その他のおもな操作条件は結果を示す図中に記した。

7-2-3 結果と考察

(1) 磁性沈殿の堆積形状

マグネタイトのみの堆積形状を図 7-1 の (A) に、マグネタイトとカオリンで構成される磁性沈殿の堆積形状を同じく (B) (C) に、また磁性沈殿に凝集剤として少量の Fe^{3+} を添加した場合の堆積形状を (D) に示す。参考のために常磁性であるピロリン酸マンガン粒子の堆積形状もあわせて (E) に示した。

(A) のマグネタイトのみの場合は、粒子堆積部が流れと垂直方向に細長くのびているのに対し、マグネタイトに非磁性のカオリンが加わると (B) (C) のように全体的に丸味を帯び、(A) (B) (C) の比較から磁性沈殿の堆積形状はマグネタイトとカオリンの比に依存すると考えられた。また少量の Fe^{3+} を添加すると (D) のように堆積形状が丸味を帯びる傾向が助長され、(E) の常磁性粒子の場合に近くなった。(B) (C) と (D) との比較から、 Fe^{3+} の添加はカオリンのマグネタイトへの付着効率を高め、磁性線上への磁性沈殿の飽和捕集量を増加させる可能性があると考えられる。

マグネタイトの流入にともなう堆積断面積の変化を図 7-2 に、磁性沈殿 (Fe^{3+} 無添加) の堆積断面積の経時変化を図 7-3、磁性沈殿 (Fe^{3+} 添加) のそれを図 7-4 にそれ

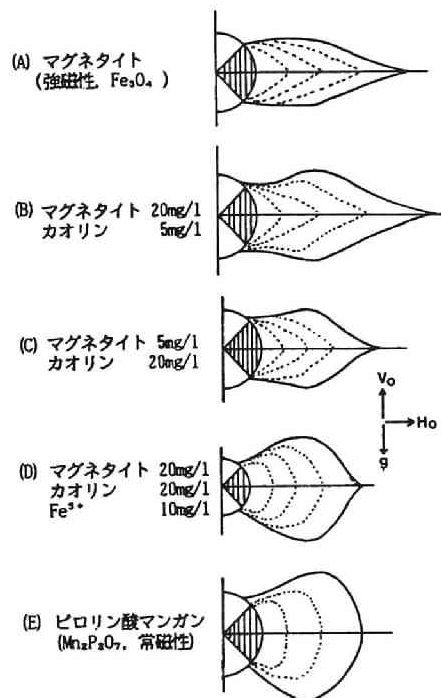


図 7-1 磁性粒子・磁性沈殿の堆積形状
($H_0 = 5\text{kOe}$, pH = 6 (B, C, D)
 $v_0 = 1.5\text{cm/s}$ (A, B, C, D)
0.5cm/s (E))

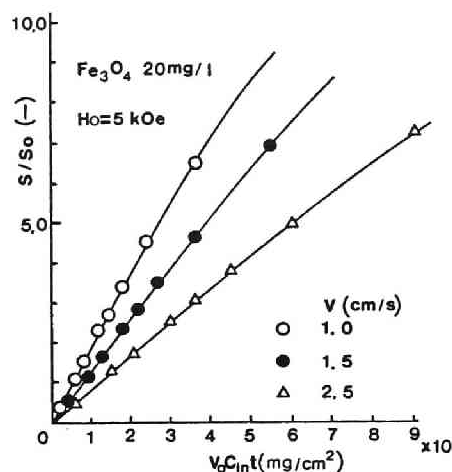


図 7-2 マグネタイトの堆積断面積に及ぼす流速の影響

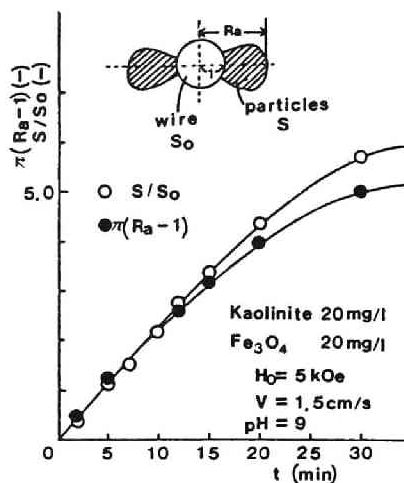


図 7-3 磁性沈殿 (Fe^{3+} 無添加) の堆積断面積の経時変化

ぞれ示す。ここで実験結果は S/S_0 (S ; 粒子堆積断面積、 S_0 ; 磁性細線断面積) で表わし、図 7-2 の横軸は単位面積当りのマグネタイト流入量で表示している。図 7-2 のマグネタイトの場合、堆積断面積は流入量とともにほぼ直線的に増加し、堆積速度が減少する傾向はみられない。一方、 Fe^{3+} 無添加の磁性沈殿の堆積速度は、図 7-3 のように初期には一定であるが徐々に減少する傾向がみられ、その堆積断面積はやや過小評価するものの、 R_a (堆積長さ) を用いてほぼ楕円近似 ($\pi(R_a-1)$) が可能である。また Fe^{3+} を添加した磁性沈殿 (図 7-4) については、無添加の場合とよく似た傾向を示し、堆積断面積も同様に R_a を用いて楕円 ($\pi(R_a-1)$) で近似でき、扇形近似 ($\pi(R_a^2-1)/2$) ではうまく表わせなかった。

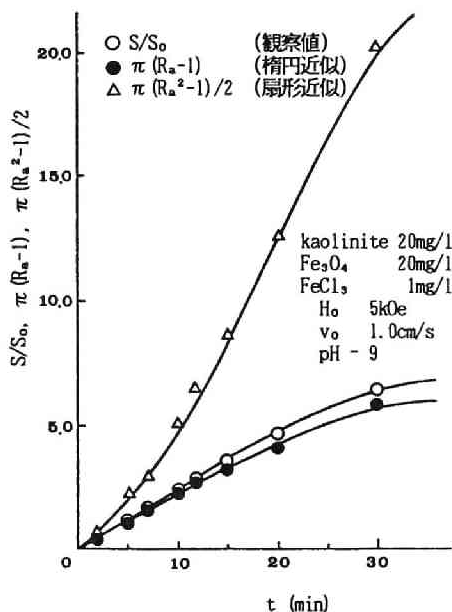


図 7-4 磁性沈殿 (Fe^{3+} 添加) の堆積断面積の経時変化

(2) 堆積断面積に影響を及ぼす因子

(a) マグネタイトとカオリンの濃度比

マグネタイト濃度を一定とし、カオリン濃度を变化させて得た磁性沈殿の堆積断面積の経時変化を図 7-5 に、逆にカオリン濃度を一定とし、マグネタイト濃度を变化させて得た磁性沈殿の堆積断面積の経時変化を図 7-6 に示す。

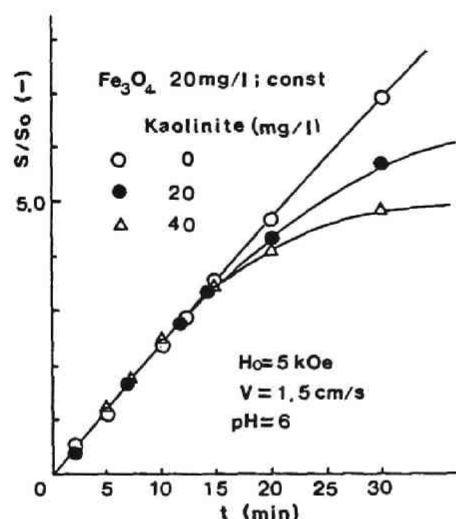


図 7-5 堆積断面積に及ぼすマグネタイトとカオリン濃度比の影響 (カオリン濃度変化)

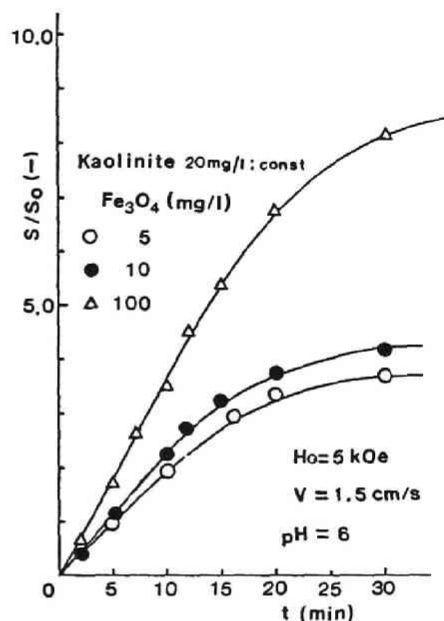


図 7-6 堆積断面積に及ぼすマグネタイトとカオリン濃度比の影響 (マグネタイト濃度変化)

マグネタイト濃度が一定 (図 7-5) の場合、初期の堆積速度はカオリン濃度にかかわらず一定値となっているが、磁性沈殿にカオリンが含まれる場合は堆積速度が徐々に減少し、その傾向はカオリン量が多い方が大きい。図 7-6 の結果をあわせると、磁性沈殿の初期の堆積速度はマグネタイト濃度にのみに依存し、飽和捕集量はマグネタイトとカオリ

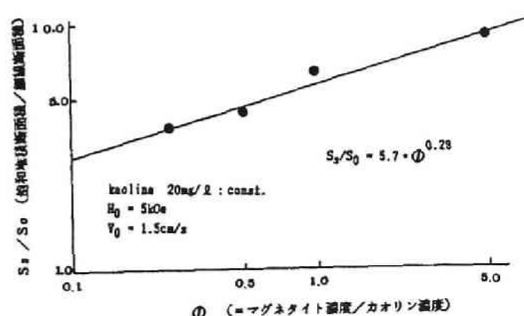


図 7-7 マグネタイトーカオリン濃度比と飽和堆積断面積

ンの濃度比に依存することが明らかとなった。

上記で得られた結果に基づいて、横軸に Φ （被処理液中のカオリン濃度に対するマグネタイト濃度の比）、たて軸に S_s/S_0 （ S_s ：飽和堆積断面積、 S_0 ：磁性細線断面積）をとると図 7-7 に示す結果が得られた。 Φ が大きい方が磁性沈殿の飽和捕集量が大きくなり、 Φ と S_s/S_0 の関係は両対数上でほぼ直線となり、次式で表わせた。

$$S_s/S_0 = 5.7 \cdot \Phi^{0.29} \quad (7-1)$$

(b) Fe^{3+} 添加の効果

マグネタイトとカオリンの濃度を一定とし、 Fe^{3+} を無添加、添加（1 mg/l, 10 mg/l）の3段階に変化させて得たそれぞれの磁性沈殿の堆積断面積の経時変化を図 7-8 に示す。 Fe^{3+} を添加した場合は無添加の場合と比較すると堆積速度が大きく、捕集量が飽和に達していないため飽和捕集量を値としては示し得ないが、やはり添加 Fe^{3+} 濃度の増加とともに大きい値をとるものと予想される。 Fe^{3+} 添加により堆積断面積が大きくなることについては水酸化第二鉄フロック形成の影響もちろんあるが、1mg/l というごく少量の添加でも堆積断面積は大幅に増加したことから、凝集剤を添加することはカオリンのマグネタイトへの付着効率の改善にも有効であると考えられる。

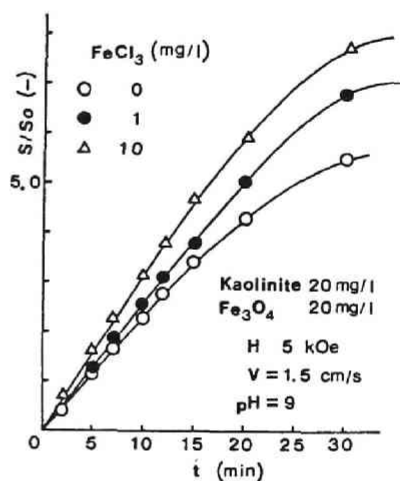


図 7-8 堆積断面積に及ぼす添加 Fe^{3+} の影響

(c) 流速

操作条件のうち印加磁場については数kOe 以上であれば磁性沈殿の堆積への影響は少なく、むしろ通水速度の影響の方が顕著であった。

① Fe^{3+} 無添加、pH=6 ② Fe^{3+} 無添加、pH=9 ③ Fe^{3+} 添加、pH=9、の3種の条件で得られた磁性沈殿について、堆積断面積の経時変化の流速による影響をそれぞれ図 7-9, 7-10, 7-11に示す。また、図 7-2, 7-9, 7-11の結果に基づいて、通水速度（ v_0 ）と磁性沈殿を形成しているマグネタイトの単位流入量当りの堆積断面積増加量（ S'/Q ）との関係を表わしたものを図 7-12に示す。ここで、 $Q = v_0 C_{\text{min}} t$ （ C_{min} ：流入マグネタイト濃度（mg/l））， t ：時間， $S' = S/S_0$ である。上記の一連の図から、通水速度が大きいほど同量の粒子が流入してもその堆積量が少なくなることがわかり、特定の条件下の結果では

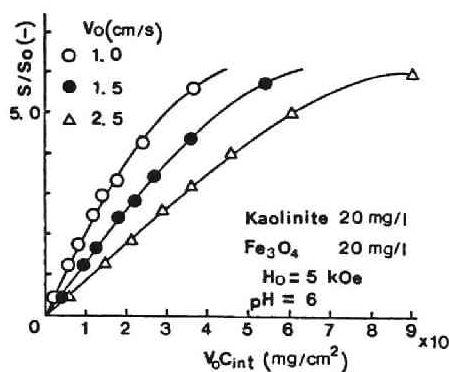


図 7-9 堆積断面積に及ぼす流速の影響 (pH=6)

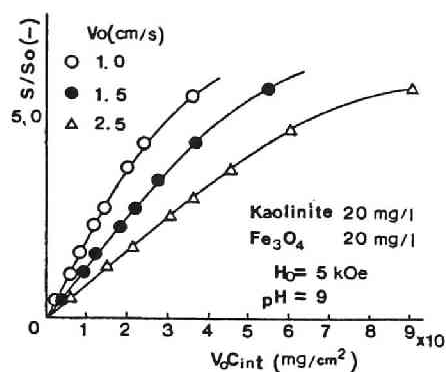


図 7-10 堆積断面積に及ぼす流速の影響 (pH=9)

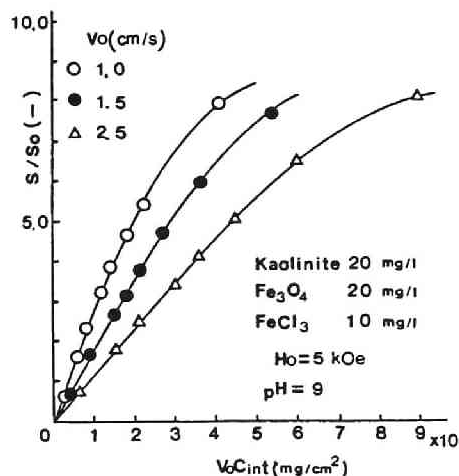


図 7-11 堆積断面積に及ぼす流速の影響
(Fe³⁺添加, pH=9)

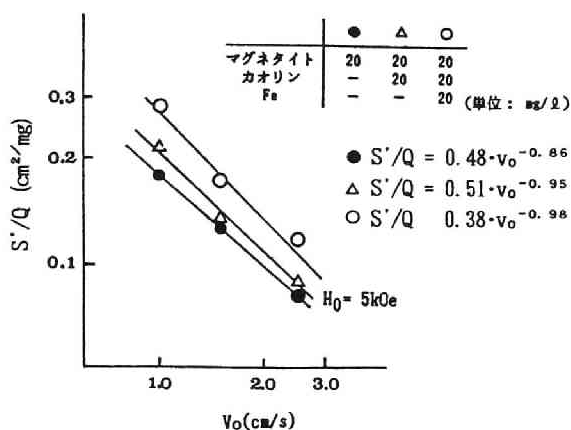


図 7-12 単位流入量当りの堆積断面積の増加量 (S'/Q)
に及ぼす流速の影響

あるが、単位流入量当りの堆積断面積の増加量 (S'/Q) は両対数弧上で v_0 とともにほぼ直線的に減少することが明らかになった。

(d) pH

図 7-10 の流速 2.5 cm/s のグラフを基準にとり、図 7-9、7-11 の流速 2.5 cm/s における堆積断面積との比をそれぞれ表示したものを図 7-13 に示す。pH 9 (①) と pH 6 (②) とでは第 7-3 章で述べるように pH 6 の方がマグネタイトとカオリンの付着に有利であ

り、その結果pH 6では10%弱ほど堆積断面積が大きくなったと考えられる。さらに Fe^{3+} が添加された③では、①と比較すると40%程度も堆積断面積が大きく、これは上記(b)でも述べたが、水酸化第二鉄フロクの形成とカオリンのマグネタイトへの付着効率の改善によるものと考えられる。

7-3 磁気シード法の機構

7-3-1 概説

磁気シード法において非磁性粒子が強磁性粒子と結合する機構については Fe^{3+} 等の凝集剤の役割も含めて十分に解明されているとは言えないが、Latourら²⁾は粒子間の界面化学的作用が関与因子の一つであることを主張しており、また本研究の図 6-3, 7-13に示したカオリン除去率あるいは磁性沈殿堆積断面積のpH依存性の結果も界面化学的作用の関与を示唆するものである。このような粒子の結合機構を考えることは、次節において検討を加える強磁性体の回収方法の確立するうえからも重要であり、本節ではカオリン及び第6章において化学的凝集法を用いて生成した粒子を対象として、上述した粒子間の界面化学的作用も含めた磁気シード法の機構について考究する。

7-3-2 磁性沈殿生成機構^{3) 4)}

第 6-3 節では、磁気シード法—高勾配磁気分離法によるカオリンの除去を試み、図 6-6 に示したようにその除去率が懸濁液のpHに依存することから、磁性沈殿の生成には粒子間（マグネタイト—カオリン）の界面化学的な作用が関与していることが示唆された。説明の便宜上、図 6-6 を再度図 7-14に示す。

電気泳動法によりもとめた各種粒子のζ電位のpH依存性を図 7-15に示す。図中のpH範囲内ではカオリンのζ電位は常

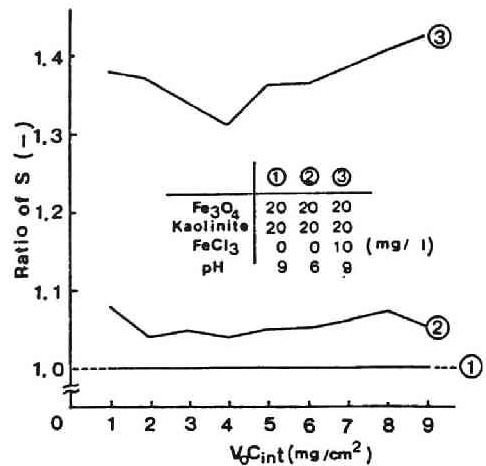


図 7-13 堆積断面積の比較
(pHの差、 Fe^{3+} 添加の有無)

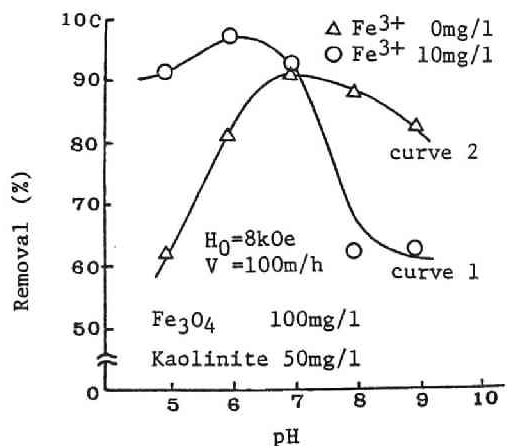


図 7-14 カオリン除去のpH依存性

に負の値であるのに対し、マグネタイトのそれは正から負の値に転じている。図 7-14において中性付近以下のpH範囲でカオリン除去率が高いことは、そこにおいてマグネタイトとカオリンが異符号のζ電位を有し、両者の結合に有利であることと対応している。一方、アルカリ性側ではマグネタイトとカオリンは同符号のζ電位を有し、図 7-14のカオリン除去率は急激に低下している。また図 7-14において Fe^{3+} を添加すると中性域からアルカリ性側にかけてカオリン除去率が改善され、逆に酸性側では除去率が低下している。ここで、図 7-15より水酸化第二鉄沈殿のζ電位はpH約7.2で正から負に転じており、この電荷ゼロ点付近では添加された Fe^{3+} により形成された不溶性水酸化物がマグネタイト及びカオリンの周囲をとりまき、図 7-16に示すように架橋作用により両者を結合させた結果、中性域から弱アルカリ性域にかけての除去率が改善されたものと推定される。さらに高いpH条件は、マグネタイト、カオリン及び水酸化第二鉄沈殿の三者のζ電位から判

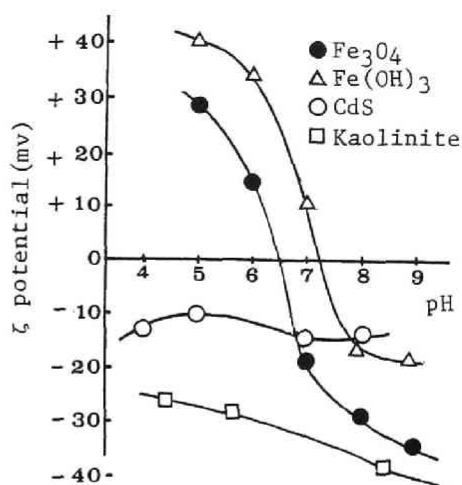


図 7-15 ζ電位のpH変化

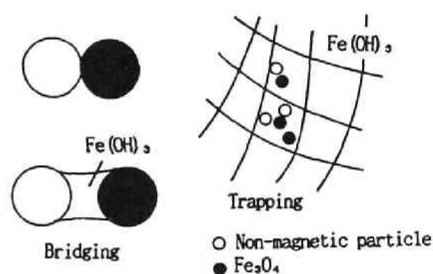


図 7-16 磁気シード法における水酸化第二鉄の役割

断して、それらの結合にとって互いに不利であるが、図 7-16に示すように高pH域では水酸化第二鉄沈殿は網目状構造を有していると考えられ、図 7-15においてカオリン除去率がそれほど低下しないのは、この網目状構造にマグネタイトとカオリンの両者が捕捉されて磁性沈殿が形成されるためと推察される。一方酸性側においては、添加した Fe^{3+} の多くがイオン性であり、このような多価の陽イオンは粒子の負のζ電位を正に近づけるかあるいは正に反転させる^{5) 6)}ことから、カオリンが小さい負または正のζ電位を有するようになり、マグネタイトと結合する割合が少なくなった結果カオリン除去率が低下したものと考えられる。

上記のカオリンの結果から、磁気シード法における磁性沈殿の生成には、粒子間の電気化学的な相互作用や水酸化第二鉄の網目状構造への粒子捕捉が関与していると考えられ

た。以下ではカオリン以外の粒子について検討を加える。

図 7-17はカドミウム水溶液を第6章の図 6-7 中の手順B*（凝集法としてNa₂S法を利用）に従って処理し、pH 6の条件下で硫化カドミウム(CdS)を生成させ、マグネタイトを添加後磁気分離を行った結果である。Fe³⁺は無添加であるが、100 mg/l以上マグネタイトを添加するとカドミウム除去率はほぼ90%に達し、マグネタイトと生成したCdSがよく結合していることがうかがえる。図 7-

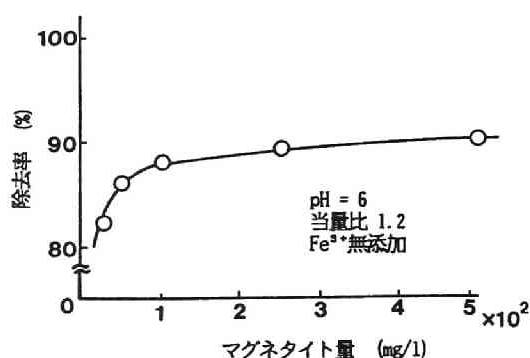


図 7-17 硫化カドミウムの磁気分離におけるマグネタイト量の影響

15より、マグネタイトの ζ 電位とCdSのそれとは上記pHにおいては互いに異符号であり、両者はおもに電気的な力により結合していることがわかる。

また、第6章でも検討したように、カドミウム水溶液をアルカリ凝集沈殿法により前処理した場合は水酸化カドミウムを生成する。同沈殿は透明であるため直接的に ζ 電位を測定することは容易でないが、水酸化カドミウム、水酸化第二鉄及びマグネタイトの混合物の ζ 電位を測定すると表 7-1 に示す結果が得られ、これより水酸化カドミウム沈殿は正の ζ 電位を有するものと推定された。これは、図 7-15よりpH 9では水酸化第二鉄及びマグネタイトが負の ζ 電位を有し、表 7-1 のNo. 3, 7 のようにこれらの混合物もまた負の ζ 電位を有するのに対し、水酸化カドミウムが加わると、たとえばNo. 4のように混合沈殿物の ζ 電位が正に反転することから結論づけられる。No. 5や 8の混合沈殿物は水酸化カドミウムを含むにもかかわらずその ζ 電位が負になっているが、これは水酸化カドミウムの沈殿量と比較して水酸化第二鉄やマグネタイトの量が多いために ζ 電位を反転させるに至らなかったためと考えられる。No. 7

と 8とを比較するとやはりNo. 8の ζ 電位が正の値に近づいていることから、No. 5や 8の結果は水酸化カドミウム沈殿が正の ζ 電位を有することと矛盾するものではない。このように水酸化カドミウム沈殿の ζ 電位が正の値を有すると、図 7-15よりアルカリ性領域が磁気シード法にとって非常に有利な条

表 7-1 水酸化カドミウムを含む混合物の ζ 電位

No	Cd ²⁺ (mg/l)	Fe ³⁺ (mg/l)	Fe ₃ O ₄ (mg/l)	pH (-)	ζ (mV)
1	20	10	0	9	+10.1
2	20	0	100	9	+ 6.9
3	0	10	100	9	-26.2
4	20	10	100	9	+15.8
5	20	100	0	9	-23.2
6	20	0	100	9	+ 6.9
7	0	100	100	9	-40.3
8	20	100	100	9	-24.9

件となる。第6章で検討した図 6-20の④では、 Fe^{3+} を添加せずに水酸化カドミウムとマグネタイトのみで磁性沈殿を生成させて高勾配磁気分離法処理を行ったが、非常に良好な結果が得られており、正の電位を有する水酸化カドミウム沈殿がマグネタイトとうまく結合したことを裏づけている。

以上のように磁気シード法における磁性沈殿の形成には粒子間の界面化学的な作用が強く関与しており、これをうまく利用すれば、とくに凝集剤を添加しなくとも良好な沈殿除去が可能であると考えられる。ただし、アルカリ凝集沈殿法を用いる場合は、 Fe^{3+} を添加するにつれてカドミウムの高除去率が得られるpH域がより低い領域まで広がり、また硫化ソーダ法を用いる場合は、硫化ソーダを多少過剰に添加しても Fe^{3+} を少量添加することにより硫化カドミウムの沈殿を安定して生成させることが可能であるなど、凝集剤として適量の Fe^{3+} を添加することにも利点がある。したがって、粒子の界面化学的特性を考慮しながら非磁性沈殿量をできるだけ少なくするように、必要に応じて凝集剤の添加条件を選択していくことが良好な磁性沈殿の形成と磁気分離の達成に重要であると考えられる。

7-4 強磁性粒子等の添加物質の回収条件⁷⁾

7-4-1 概説

磁気シード法によって得た磁性沈殿はフィルターに捕集されたあと磁場を切って逆洗され、濃厚スラリーとされる。磁性沈殿生成のために添加したマグネタイトは使い捨てにするほどは安価でなく、また汚泥生成量の減容化のためにも濃厚スラリーから回収して再利用⁸⁾する必要がある。濁質を含む磁性沈殿からのマグネタイトの回収については、酸洗い(pH 2.8)により行った例²⁾やアルカリ洗浄による方法⁹⁾が試みられているが、至適pHについては十分に知られていない。また、重金属のような溶解性物質の凝集汚泥を含む磁性沈殿からマグネタイトを回収した例は見当たらない。

本節ではその回収方法を確立するため、マグネタイトに付着した非磁性物質を脱着させるのに有利なpH等の化学的条件、並びに脱着操作を行った懸濁液を高勾配磁気分離装置に高速で通水し、マグネタイトのみをフィルターに捕捉する方法によるマグネタイトの回収とその条件について実験的に検討を加えた。なおフィルターに捕捉されたマグネタイトは少量の水により逆洗することにより回収できる。また、溶解性物質を磁性沈殿化する際に用いる凝集剤についても回収することができればそれが望ましく、ここでは第6章で用いた多硫化カルシウムの回収についても検討を加えた。なお以下では、非磁性粒子を磁性沈殿化した場合(第 7-4-2項)、凝集法として多硫化カルシウムを用いたあとに磁性沈殿化した場合(第 7-4-3項)のそれぞれの場合について添加物質の回収方法の検討を行った。

7-4-2 非磁性粒子を磁性沈殿化した場合

(1) 付着粒子の脱着条件

(a) 実験方法

図 7-18 に示す操作手順 D (Fe^{3+} 無添加、pH 6.5)、操作手順 E (Fe^{3+} 添加、pH 7.0) に従ってカオリン (100 mg/l) とマグネタイト (500 mg/l) の磁性沈殿を作成し、これらを試料として同図に示す操作手順 F, G, H に従ってカオリンの脱着実験を行った。操作手順 F は、操作手順 D に従い Fe^{3+} を添加せずに生成させた磁性沈殿を対象とし、操作手順 G も対象は同じであるが分散剤として 100mg/l のヘキサメタリン酸ナトリウム $\{(\text{NaPO}_3)_6\}^{10-}$ を加えている点が変わっている。また操作手順 H は、操作手順 E に従い Fe^{3+} 添加して生成させた磁性沈殿を対象としている。なお操作手順 D, E によ

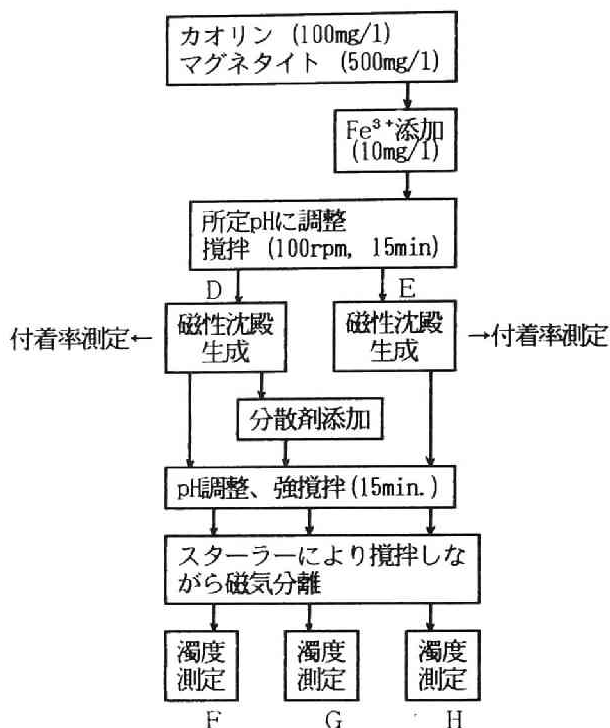


図 7-18 マグネタイト回収実験の手順

るマグネタイトへのカオリンの付着率を知るために、生成した磁性沈殿の一部を採取して小型市販磁石により磁気分離を行い、残留液中の濁度の測定値より付着しなかったカオリン濃度を各実験でもとめた。それらより操作手順 D では平均 95.5%、E (Fe^{3+} 10 mg/l 添加) では平均 99.5% のカオリンがマグネタイトに付着していた。実験は 1ℓ ビーカー中で行い、磁性沈殿生成過程ではジャーテスターを用いて攪拌しながら操作した。またカオリンの脱着実験では、磁性沈殿を含む懸濁液の pH を所定値に調整するとともに翼式攪拌機により強攪拌を行った。約 15 分経過後スターラーにより攪拌しながら小型市販磁石を懸濁液中に浸漬して磁気分離を行い、上澄水の濁度を濁度計により測定した。スターラーによる攪拌時には攪拌子に少量のマグネタイトが付着したが、これも磁気分離操作の一部とみなした。なお、濁度計の測定値はカオリン粒子の性状 (大きさ等) による影響をうけるため種々の実験条件下で濁度値を検定して測定値の補正を行い、この値を用いて以下の (7-2)

式より脱着率を算出した。

$$\text{脱着率 (\%)} = \{ (C_{kr} - C_{ki}) / (C_{kd} - C_{ki}) \} \times 100 \quad (7-2)$$

ここで、 C_{kd} ：付着前のカオリン濃度（実験に供したカオリン濃度）、 C_{ki} ：マグネタイトに付着しなかったカオリン濃度、 C_{kr} ：脱着操作後のカオリン濃度、である。

(b) 結果と考察

上記操作手順 F～H で処理した場合の脱着率の pH 依存性を図 7-19 に示す。 Fe^{3+} を添加しないで得た磁性沈殿（操作手順 F）では、pH 7 以上で脱着率は急激に増加し、pH 9.5 で脱着率は 85% に達した。これは図 7-14 に示したカオリン除去率の結果とは逆の傾向を示し、pH の上昇とともに粒子間の反発力が増加し、せん断力の効果も加わってマグネタイトとカオリンの粒子が分散しやすくなるとともに、いったん分離した粒子の再付着が妨げられることによると考えられる。

分散剤を添加した場合（操作手順 G）は、pH 値にかかわらず 90% 以上の脱着率が得られた。高 pH 域で脱着率が 100% を越えているが、分散剤添加による濁度値への影響はすでに補正を行っているの
で、微細化したマグネタイトが十分に磁気分離されずに残留したことがその理由として考えられる。マグネタイトの微細化は回収マグネタイトの再利用にとっても問題が多いため、分散剤の利用がカオリンの脱着に有効であっても実際には適用しにくい。

磁性沈殿生成時に Fe^{3+} を添加した場合（操作手順 H）は、pH を上昇させるより低下させた方が脱着には有利であることが明らかになった。添加 Fe^{3+} が少量の場合は、カオリンとマグネタイトとを架橋作用により結合させている Fe のヒドロキシ化合物が溶解するためと考えられる。また Fe^{3+} を比較的多く添加して、カオリンやマグネタイトが水酸化第二鉄の網目状構造に捕捉されているような場合についても、pH を低くすると網目状構造が消滅しカオリンとマグネタイトが分離しやすくなると考えられる。ただし低 pH 下では、両者はそれらの電位値から判断すると付着しやすい条件となっており、強撹拌による効果のほかに、マグネタイト表面の一部が溶解することによりカオリンの脱着率が向上した可能性がある。またこの Fe^{3+} を添加した磁性沈殿の実験結果においては、pH の上昇とともに脱着率

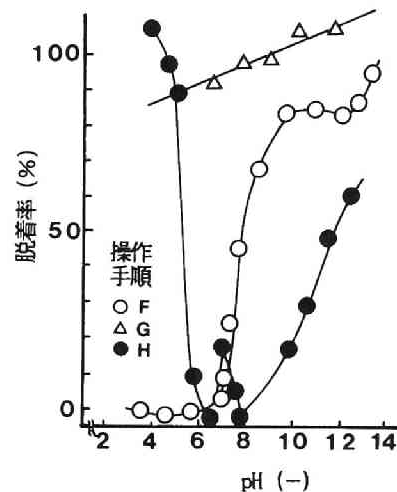


図 7-19 脱着率の pH 依存性

が増加しpH 12 で約65%に達している。これは同領域がカオリンとマグネタイトが電氣的には互いに結合しにくい領域であり、マグネタイトから脱着したカオリンが再付着しにくいことが関与していると考えられるが、 Fe^{3+} の添加により両者が分離しにくくなっているため脱着率が数十%にとどまっているものと推察される。

(2) 高勾配磁気分離法による強磁性粒子の回収条件

(a) 実験方法

カオリン (100mg/l)を図 7-18の操作手順 Aと C (脱着pH約11.5)あるいは操作手順 Bと E (脱着pH約3.7)に従って、磁性沈殿の生成及びマグネタイトからのカオリンの脱着操作を行ったあと、その懸濁液を第 4-3-3項に示した高勾配磁気分離装置 (図 4-15)に上向流で高速通水し、高純度のマグネタイトを高率に回収できるような操作条件について検討した。同装置のフィルター部には、SUS430製の網 (細線直径300 μm 、目開き24メッシュ)を145枚重ね、層高さ150mmにしたものを用いた。実験は、流速を1511, 1067, 761m/hrの3段階、磁場を1, 3, 5kOeの3段階に設定し、これらを組合せた条件下でマグネタイト流入量が単位フィルター体積あたり約7gに達するまで続け、その間の流出水をサンプリングした。次に流入、流出水中のマグネタイト及びカオリン濃度を後述する方法により測定して、その経時変化から図積分によりそれらの全流入、流出量を計算し、以下の式で定義するマグネタイトの回収率 (R_M)、カオリンの脱着率 (D)をもとめた。

$$R_M (\%) = \{ (M_{in} - M_{out}) / M_{in} \} \times 100 \quad (7-3)$$

$$D (\%) = (K_d / K_{in}) \times 100 \quad (7-4)$$

ここに、 M_{in} ; 流入マグネタイト量 (mg)、 M_{out} ; 流出マグネタイト量 (mg)、 K_d ; 脱着カオリン量 (mg)、 K_{in} ; マグネタイトに付着してフィルターに流入したカオリン量 (mg)、である。なお脱着カオリン量 (K_d) は次式によりもとめた。

$$\begin{aligned} [\text{脱着カオリン量}] &= [(A) \text{ 流出水中のマグネタイトに付着していないカオリン量}] \\ &- [(B) \text{ 流入水中のマグネタイトに付着しなかったカオリン量}] \end{aligned} \quad (7-5)$$

上式の (A) (B) をもとめるために必要な、各サンプル中のマグネタイトに付着しなかったカオリン濃度は、サンプル中の磁性沈殿を小型永久磁石により磁気分離し、さらに少量の塩酸を加えて約 2N 濃度にし、残留している少量のマグネタイトを溶解させたのち、濁度計でその濁度を測定してもとめた。これとは別に流入、流出水の一定量のサンプルに塩酸を加えて約 2N 濃度とし、マグネタイトを溶解させて同液の濁度と、原子吸光法により鉄濃

度を測定した。得られた濁度値は流入、流出水中の全カオリン濃度となる。またあらかじめ作成しておいた鉄とマグネタイトの検量線を用いて、上記の鉄濃度からマグネタイト濃度を換算し、流入、流出水中のマグネタイト濃度をもとめた。なお、マグネタイトを溶解した液は淡黄色を呈するが濁度値にはまったく影響を及ぼさないことを確認している。

また通水終了後フィルターを逆洗してマグネタイトを回収し、次式で定義した純度 (P_r) をもとめた。ただし、純度の評価は (7-7) 式の純度上昇割合 (P_x) によった。

$$P_r(\%) = \{ C_{Mr} / (C_{Mr} + C_{ka}) \} \times 100 \quad (7-6)$$

$$P_x(\%) = \{ (P_r - P_i) / (100 - P_i) \} \times 100 \quad (7-7)$$

ここに、 C_{Mr} ; 逆洗スラリー中のマグネタイト濃度 (mg/l)、 C_{ka} ; マグネタイトに付着したカオリン濃度 (mg/l)、 P_r ; 回収マグネタイトの純度 (%)、 P_i ; 通水スラリーの磁性沈殿中のマグネタイトの割合 (%) である。

C_{Mr} 、 C_{ka} は上記と同様の方法によりもとめた。以上では、あらかじめ生成させた磁性沈殿を模擬逆洗スラリーにみなしてマグネタイトの回収実験を行ったが、実際に逆洗スラリーについても 2 種の条件下で同様の実験を行い、上記の実験で得られた結果と比較した。用いた逆洗スラリーの性状と実験条件を表 7-2 に示す。他の実験手順等は上記の一連の実験と同様である。

表 7-2 逆洗スラリーの性状とマグネタイト回収の実験条件

Run	A	B
凝集剤添加の有無	無	有
カオリン濃度 (mg/l)	232.0	351.0
マグネタイト濃度 (mg/l)	765.9	586.5
脱着 pH (-)	11.6	3.8
強撈拌時間 (min)	15	15
印加磁場 (kOe)	3	3
流速 (m/hr)	1037	1037

(b) 結果と考察

(i) 凝集剤無添加の場合

印加磁場 1 kOe における流入カオリン量と脱着率の関係を図 7-20 に、流入マグネタイト量と回収率の関係を図 7-21 に示す。また印加磁場 3 kOe におけるそれらの図を図 7-22 と 7-23 に示す。マグネタイトの回収については、印加磁場が高い方が、また一部例外はあるが流速が小さい方が回収率が高い。ただし 1511 m/hr という高流速でも、印加磁場が 3 kOe の場合は 90% 以上の回収率が得られている。カオリンの脱着率は、全体的には印加磁場が高い方が高くなる傾向があるが、流速の依存性については明らかでない。この原因としては、設定したいずれの流速もかなり大きいことと、とくにフィルターへのマグネタイト等の捕集効率が低い場合は流出したマグネタイトにカオリンが再付着する効果

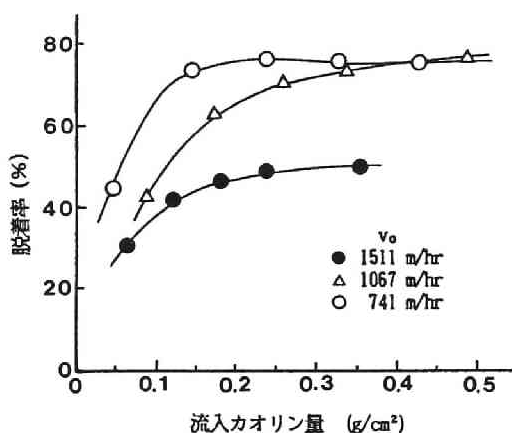


図 7-20 カオリン脱着率の経時変化
(凝集剤無添加, H_0 1k0e)

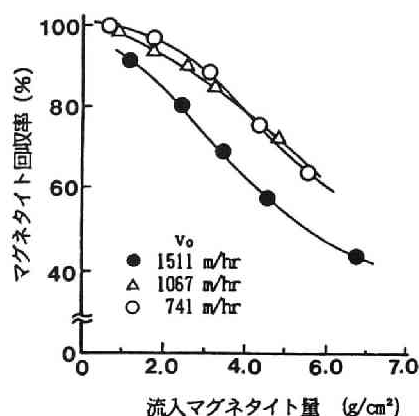


図 7-21 マグネタイト回収率の経時変化
(凝集剤無添加, H_0 1k0e)

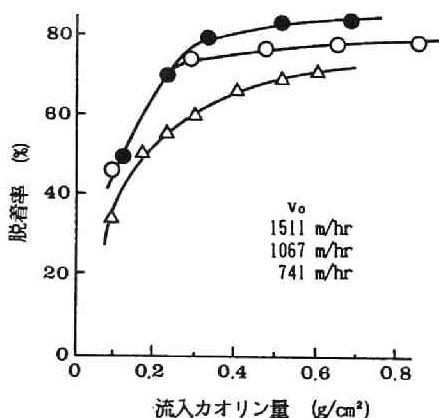


図 7-22 カオリン脱着率の経時変化
(凝集剤無添加, H_0 3k0e)

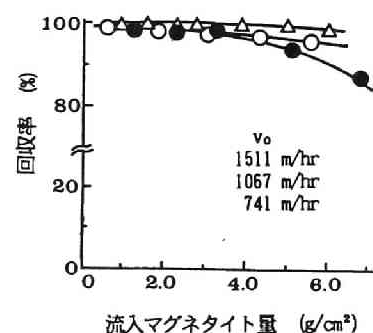


図 7-23 マグネタイト回収率の経時変化
(凝集剤無添加, H_0 3k0e)

があるためと考えられる。カオリン脱着率が流入カオリン量とともに増加する傾向は、フィルターの細線表面から離れた部分に磁性沈殿が捕集されるにつれて、水流によるせん断力によりマグネタイトに付着していたカオリンが脱着し、流出してくるためと考えられ

表 7-3 回収マグネタイトの純度と純度上昇割合
(凝集剤無添加)

流 速 (m/hr)	印加磁場 (k0e)	純 度 (%)	純度上昇割合 (%)
761	1	98.5	82.8
761	3	98.6	83.9
1067	1	98.6	83.9
1067	3	97.7	73.6
1511	1	97.7	73.6
1511	3	98.8	86.2

る。なお回収マグネタイトの純度及び純度上昇割合は表 7-3 に示すとおりであり、それぞれの平均値は98.3%、80.7 %であった。

以上の結果より、凝集剤無添加で得た磁性沈殿の場合、pHを11以上にして強攪拌を行ったあと、印加磁場 3kOe、700 ~ 1500 m/hrの高流速でHGMS装置に通水することにより、マグネタイトを回収率 80 ~ 100%、純度上昇率80%程度で回収することが明らかになった。

(ii) 凝集剤添加の場合

印加磁場 1 kOeにおける流入マグネタイト量とその回収率の関係を図 7-24に、印加磁場 3 kOeにおけるそれを図 7-25に示す。傾向的には凝集剤無添加の場合と同様であり、印加磁場 3 kOeにおいては 1511 m/hrの高流速でも80%以上のマグネタイト回収率が得られている。カオリンの脱着については傾向的には凝集時無添加の場合と同様であったが、脱着率の結果の一部が 100%を越えたため、濁度値を用いてマグネタイトからのカオリンの脱着を評価するには問題があると考え、回収マグネタイトの純度と純度上昇率により評価することとした。回収マグネタイトの純度を表 7-4 に示す。この結果からマグネタイトの純度の平均は98.1%、純度上昇割合の平均は77.2%となり、凝集剤無添加の場合と大差のない結果が得ら

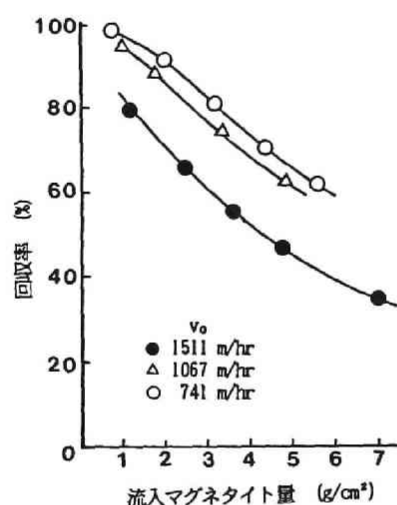


図 7-24 マグネタイト回収率の経時変化
(凝集剤添加, $H_0 = 1\text{kOe}$)

表 7-4 回収マグネタイトの純度と純度
上昇割合 (凝集剤添加)

流 速 (m/hr)	印加磁場 (kOe)	純 度 (%)	純度上昇割合 (%)
761	1	96.7	63.5
761	3	98.7	85.6
1067	1	97.4	71.3
1067	3	98.2	80.1
1511	1	98.2	80.1
1511	3	98.4	82.3

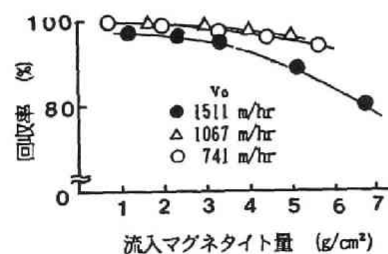


図 7-25 マグネタイト回収率の経時変化
(凝集剤添加, $H_0 = 3\text{kOe}$)

れた。なお印加磁場 5 kOeにおける実験も流速761 m/hrの 1例のみ行ったが、印加磁場 3 kOe の結果とほぼ同様の結果となった。これは印加磁場 3 kOeでマグネタイト及びフィルターの磁化がかなり飽和値に近づき、印加磁場 5 kOeにおけるそれらの値とあまり差がないためと考えられる。

以上の結果から、凝集剤を添加して得た磁性沈殿の場合、pHを 4以下にして強攪拌を行ったあと印加磁場 3 kOe、700 ～ 1500 m/hrの高流速で高勾配磁気分離装置に通水すると、凝集剤無添加のその場合と同様にマグネタイトを回収率 80 ～ 100%、純度上昇割合80%弱程度で回収できることが明らかとなった。

(iii) 逆洗スラリーの場合

表 7-2 のRun A(凝集剤無添加)における流入マグネタイト量とその回収率、流入カオリン量とカオリン脱着率との関係をそれぞれ図 7-26と図 7-27に示す。これらの結果は上記 (i)の結果とほぼ同様の傾向を示している。またRun B (凝集剤無添加)の場合も脱着率の結果の一部が100 %を越えることも含めて、上記(ii)の結果とほぼ同様の傾向を示した。回収マグネタイトの純度はRun A では95.5%、Run B では90.8%となり、純度上昇割合はそれぞれ80.6%、75.4%となった。純度については上記 (i) (ii)の結果よりは若干低い値となったがそれほど大差はなく、実際の逆洗スラリーについても上記で得られた結果をほぼ適用しうることがわかった。

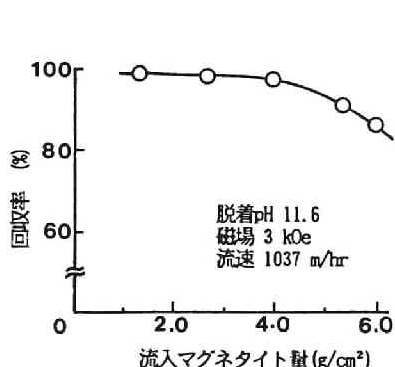


図 7-26 マグネタイト回収率の経時変化
(逆洗スラリー)

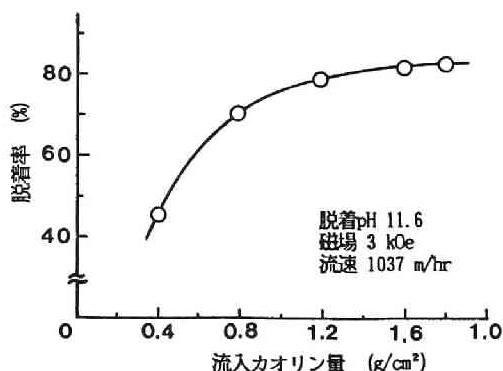


図 7-27 カオリン脱着率の経時変化
(逆洗スラリー)

7-4-3. 凝集法として多硫化カルシウムを用いたあと磁性沈殿化した場合

(1) 多硫化カルシウムの再生、回収¹⁾

(a) 実験方法

第 6-4-2項の多硫化カルシウム法を用いるカドミウム水溶液の処理実験で得られたスラ

リーを試料として、荒谷らの方法¹²⁾に従い、スラリーをCaO粉末とともに窒素気流中で煮沸する方法により多硫化カルシウムを再生を試みた。用いた装置は図7-28に示すものであり、次の①～③の手順に従って操作した。

① 上記試料20 mLを1ℓのケルダールフラスコにとり、蒸留水80 mLを加えてN₂ガスを約3ℓ/minの流量でふき込む。

② CaOを0.5 g 添加し、30分間煮沸する。

③ 煮沸をやめN₂ガスのふき込みを続けて室温まで冷却する。

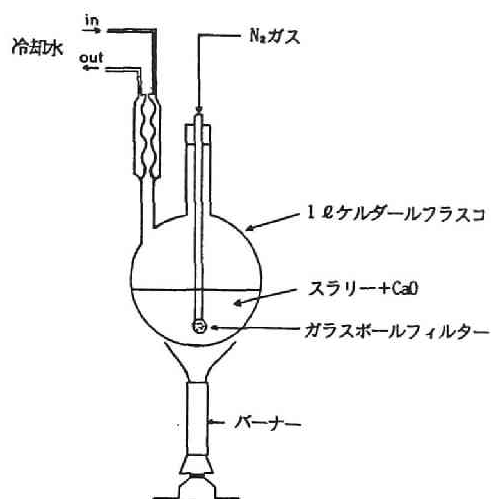


図7-28 多硫化カルシウム再生装置

得られた液は0.45μmのメンブランフィルターによりろ過し、そのろ液を再生されたCaSx溶液として、スラリー中から移行した重金属濃度を分析した。メンブランフィルター上の残渣は重量測定後に塩酸により溶解して再度0.45μmのメンブランフィルターによりろ過した。用いた試料中の懸濁物中に含まれる鉄、硫化カドミウム、カルシウム等はほぼ塩酸に溶解するため、塩酸使用後の残渣の大部分は再生されなかったイオウ(S)と考えられた。なお試料として用いたスラリーはマグネタイトを含むもの(試料A)と含まないもの(試料B)の2種であり、それらの性状分析結果を表7-5に示す。

表7-5 多硫化カルシウム再生実験試料分析値

	比重 (g/ml)	含水率 (%)	Cd (mg/l)	Fe (mg/l)	Ca (mg/l)	ろ過残渣 重量 (g/l)	塩酸抽出後残 渣重量 (g/l)
試料A	1.10	89.1	5312	65855	112	120.5	19.0
試料B	1.01	98.0	3654	2824	1545	20.1	9.5

(b) 結果と考察

上記の手順によって再生した液の分析結果を表7-6に示す。塩酸溶解後の残渣が全て固体イオウであるとする、その測定重量から試料Aでは93.6%、試料Bでは99.7%のイオウがCaSx再生反応に消費されたことになる。また、再生したCaSx液(約100mℓ)へのCd

表 7-6 多硫化カルシウム再生実験分析結果

		CaSx中 含有濃度 (mg/l)	原スラリー20ml 中含有量 (mg)	CaSx中へ の溶出率 (%)	再生残渣 乾重量 (mg)	塩酸溶解後 残渣重量 (mg)	CaSx中 S/Ca比 (-)
試 料 A	Cd	0.039	106.2	0.0036	2176	24.5	6.1
	Fe	0.043	1317.1	0.0003			
	Ca	735.4	2.2	20.5			
試 料 B	Cd	0.027	73.1	0.0037	553	0.5	4.7
	Fe	0.037	56.6	0.0065			
	Ca	504.9	30.9	13.0			

の移行は表 7-6 の分析結果から両試料ともに0.004 %以下であった。再生したCaSxのxの値は、当量関係から計算すると試料 Aではx=6、試料 Bではx=4.7 となった。

以上の結果から、CaSx法あるいはCaSx-磁気シード法により生成したスラリーからCaSxの再生を行った場合、CaSx中への重金属や鉄の移行もなく、90 %以上の固体イオウがCaSxとして回収されることが明らかとなった。なお再生したCaSxを用いてカドミウム模擬廃水の処理を行ったところ、第 6-4-2項で示したものと同様の操作で同程度の処理結果が得られ、再生したCaSxの再利用が可能であることがわかった。

(2) マグネタイトの回収

(a) 実験方法

第 6-5-3項の洗煙廃水処理（実験 A）で得られた逆洗スラリー（5ℓ）をpH11.5に調整し、30分間強撹拌したのち、第 7-4-2項における強磁性粒子の回収実験と同様に、約5300 m/hrの高流速で高勾配磁気分離装置に通水した。次いで同様の条件で水道水を5ℓ程度流し、フィルターに捕捉されたマグネタイトの表面を洗浄したのち磁場を切ってフィルターの逆洗を行い、マグネタイトに付着して残存している重金属等を分析した。

(b) 結果と考察

洗煙廃水処理で得られた逆洗スラリーを高勾配磁気分離装置に通水したところ淡褐色不透明の液が排出され、マグネタイトに付着した汚濁物質の剥離が生じていることが確認された。回収マグネタイトに付着して残存している重金属はFeを100 として表示すると表 7-7 に示すような割合であった。すなわ

表 7-7 マグネタイトの回収

	Feを100 とした各重 金属の割合		重金属の 含有%
	原水	逆洗	逆洗
Cd	0.063	0.039	61.9
Pb	1.220	0.323	26.5
Zn	2.607	0.815	31.3
Cr	0.219	0.114	65.8
Cu	0.198	0.063	31.9

ちこのマグネタイト回収操作において重金属の平均約60%がマグネタイトより脱着したが、40%程度はマグネタイト上に残存していることになる。回収マグネタイトは再利用を行うため付着した重金属を完全に脱着させる必要はないが、上記の結果からはマグネタイト上に付着、残留する不純物が増加して汚濁物質除去性能に影響を及ぼす可能性がある。したがってマグネタイトの再利用においては、それに付着している汚濁物の脱着等をより高める方法を確認するとともに、定期的に酸洗を施したり、新しいマグネタイトを補充するなどの配慮が必要であると考えられる。

第6-5節及び第7-4-3項より得られた結果を総合すると、多硫化カルシウム法－磁気シード法－高勾配磁気分離法による廃水処理では図7-29に示すような処理システムを構成しうると考えられる。ここで、反応槽において生成した磁性沈殿は沈降性が良いためその多くを短時間のうちに沈降槽で沈降させることができるが、微細フロックの分離に後段の高勾配磁気分離法を用いることは特に有害物質を含む廃水の処理に有効であると考えられる。また多硫化カルシウムやマグネタイトは回収、再利用され、消費された分だけ新たに添加することになる。

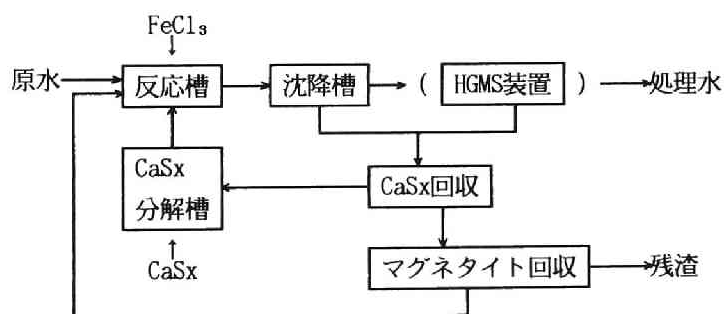


図 7-29 CaSx-磁気シード法-HGMSによる処理システムの構成

7-5 結言

本章では、磁性沈殿の単一磁性線上への捕集・堆積過程とその操作条件による影響、並びに磁性沈殿生成機構などの磁気シード法の基礎や、磁性沈殿からの強磁性粒子等の添加物質の回収法とその条件について検討を加えた。得られた成果を以下に要約する。

第7-2節では、種々の条件下においてカオリンとマグネタイトにより構成される磁性沈殿の単一磁性線上への堆積過程を観察した。

1. 非磁性粒子（カオリン）と強磁性粒子（マグネタイト）とで構成される磁性沈殿の

単一磁性線上における堆積形状は、非磁性粒子の占める割合が増加するとともに常磁性粒子のそれに近くなった。磁性沈殿生成時に凝集剤として少量の Fe^{3+} を添加するとこの傾向はさらに助長され、堆積断面積が増加することが観察された。磁性沈殿の堆積断面積を R_a （堆積長さ）を用いて表示すると、やや過小評価するもののほぼ楕円近似が可能であることがわかった。

2. 被処理液中かのカオリン濃度に対するマグネタイト濃度の比（ α ）が大きい方が磁性沈殿の飽和堆積断面積（ S_s ）が大きくなり、 α と S_s/S_0 （ S_0 ：磁性細線断面積）との間には、 $S_s/S_0 = 5.7 \cdot \alpha^{0.29}$ の関係が認められた。

3. 操作条件のうち印加磁場については、それが数kOe以上であれば磁性沈殿の堆積への影響は少なく、むしろ通水速度の影響の方が顕著であった。磁性沈殿堆積量は通水速度の増加とともに両対数上で直線的に減少する傾向がみられた。

第7-3節では、強磁性粒子と非磁性粒子とから磁性沈殿が生成される機構について検討を加えた。

4. 磁気シード法における磁性沈殿生成機構には、粒子間の界面化学的作用が大きな役割を果たしていることが明らかとなり、強磁性粒子と非磁性粒子の結合がそれらの電位によって説明できた。すなわち、強磁性粒子と非磁性粒子が異種の電位を有する場合はそれらの結合に有利であり、逆に同種の電位を有する場合は結合に不利であった。

5. 強磁性粒子と非磁性粒子が同符合の電位を有する場合でも、少量の塩化第二鉄などの凝集剤を添加すると、その架橋作用により両者の結合が助長された。さらに多量の凝集剤を添加した場合は、これにより形成されたフロックの網目状構造に強磁性粒子と非磁性粒子が捕捉されるものと考えられた。

第7-4節では、磁性沈殿を高勾配磁気分離処理したあとの逆洗スラリーからマグネタイト等の添加物質を回収する方法と条件について実験的な検討を行なった。

6. 非磁性粒子（カオリン）を磁性沈殿化した場合、スラリーを適当なpH条件で強攪拌して非磁性粒子の脱着を図ったあと、再度高勾配磁気分離装置に高流水で通水する方法によりマグネタイトを回収することを試みた。

(1) 凝集剤無添加で得た磁性沈殿では強攪拌を行なうことにより、pH 7以上で非磁性粒子（カオリン）の脱着率が急激に増加し、pH 9.5で脱着率は85%に達した。一方、凝集剤を添加して得た磁性沈殿では、pHを上昇させるより低下させた方が脱着には有利であり、pH 4でほぼ完全に脱着することがわかった。

(2) 上記(1)の結果を参考として凝集剤無添加で得た磁性沈殿ではpHを11以上に、凝集剤を添加して得た磁性沈殿ではpHを4以下として強攪拌後、印加磁場3kOe、700～

1500m/hrの高流速でHGMS装置に通水することによりマグネタイトを回収率 80 ~ 100 %、純度上昇率80%程度で回収できることが明らかになった。

7. 凝集法として多硫化カルシウムを用いたあと磁性沈殿化した場合は、洗煙廃水処理後の逆洗スラリーから多硫化カルシウムやマグネタイトを回収することを試みた。

- (1) 逆洗スラリーをCaO 粉末とともに窒素気流中で煮沸する方法により90%以上の固体イオンが多硫化カルシウムとして再生回収されることが明らかとなり、再生された多硫化カルシウムへの重金属や鉄の以降もほとんどみられなかった。
- (2) 逆洗スラリーをpH11.5で強攪拌し、約5300m/hrの高流速で高勾配磁気分離装置に通水したところ、平均約60%の重金属が脱着した。

[第7章の参考文献]

- 1) 寺島泰, 尾崎博明: 磁気シード法を前処理とした汚濁物質の高勾配磁気分離処理, 化学工学協会第19回秋季大会研究発表講演要旨集, 14 (1985).
- 2) C.d. Latour and H. Kolm : Magnetic Separation in Water Pollution Control-II, IEEE Trans. Magn. Mag-11 (5), 1570 (1975).
- 3) 寺島泰, 尾崎博明, 川那辺純二: 磁気分離法によるカドミウムの除去とその前処理方法について, 京都大学環境衛生工学研究会第4回シンポジウム講演論文集, 143 (1982).
- 4) Y. Terashima, H. Ozaki, and M. Sekine : Removal of Dissolved Heavy Metals by Chemical Coagulation, Magnetic Seeding and High Gradient Magnetic Filtration, Water Research, 20 (5), 537 (1986).
- 5) 寺島泰, 尾崎博明 : ろ材の界面動電位の測定とそのろ過に及ぼす影響の評価, 土木学会論文報告集, 第 324号, 61 (1982).
- 6) 尾崎博明, 北尾高嶺, 寺島泰 : ろ材の界面動電位の測定とろ過に及ぼす影響, 第14回環境衛生工学研究討論会講演論文集, 52 (1978).
- 7) 寺島泰, 尾崎博明, 野村勉: 磁気シード法を用いた廃水処理におけるマグネタイトの回収方法とその条件, 第40回土木学会年次学術講演会講演概要集(第2部), 973 (1985).
- 8) J.H.P. Watson : Magnetic Filtration, J. Appl. Phys. 44 (9), 4209 (1973).
- 9) L.O. Kolarik : Colour and Turbidity Removal with Reusable Magnetite Particles-IV, Water Research, 17 (2), 141 (1983).
- 10) 粉体工学研究会編, 粒度測定技術, 日刊工業新聞社 (1975)
- 11) 寺島泰, 尾崎博明, 関根雅彦: 磁気分離による廃水処理と添加物の回収, 第7回日本応用磁気学会学術講演概要集, 149 (1983).
- 12) 矢野武夫, 荒谷敏郎: 凝集沈殿式廃水処理システムとスラリー処理, 粉碎, 23, 55 (1978).

第 8 章 結 論

本論文では、新しい固液分離法の 1 つである高勾配磁気分離法を用いた高効率の水処理方法の開発に関し、1 粒子捕集に関する理論的研究（基礎、第 2～4 章）と、2. 各種汚濁物質の処理（応用、第 5～7 章）、の 2 方面から検討を加えた。なお、理論的研究においては磁場、流れ及び磁性線が互いに直交する系をおもに取扱った。本研究の各章で得られた成果を以下に要約する。

第 2 章では、単一磁性線に関する磁性粒子の初期捕集効率を、①粒子軌跡理論、②磁性線上における初期堆積断面積の経時変化の解析、の 2 方法によりもとめることを試みた。①では粒子軌跡の計算方法を示すとともに、同理論を用いてまず、反磁場パラメータや重力パラメータ等の系を支配する主要なパラメータが初期粒子捕集効率（比捕獲半径）に及ぼす影響を明らかにした。また、流れの遷移領域下 ($1 < Re < 10$) において、ヘマトイトあるいはピロリン酸マンガン粒子を対象に粒子軌跡と比捕獲半径 (λ) の観察結果と各種流れ場を用いた粒子軌跡理論による計算結果との比較を行なった。最も厳密な計算は Navier-Stokes 式によるものであるが、それによる粒子軌跡形状の計算結果も観察結果とは部分的に一致せず、流れ場表現以外にも誤差要因があることが示唆された。比捕獲半径の観察値は、 $Re \leq 5$ では流れ場としてクリーピング流を用いた計算値に比較的近く、 $Re > 5$ では Navier-Stokes 式を用いた場合に近くなる傾向があったが、ポテンシャル流を用いた λ 値は観察値を 2～2.5 倍過大評価することがわかった。しかしながら、この過大評価の割合は流れの遷移領域の範囲では大きく変動しないため、取扱いの容易なポテンシャル流を用いても、過大評価の割合を考慮することにより工学的には十分な λ 値の予測を行いうることを指摘した。

また、上記②の方法で得たヘマトイト粒子に関する λ の実験値は、粒子軌跡理論による計算値（ポテンシャル流利用）より小さく、上記の λ 値を観察した場合と同様に、理論値が実験値を最大 2 倍程度過大評価することがわかった。この実験値をもとめるために必要な粒子堆積部の粒子占有率を実測したところ、0.24 という値が得られ、その堆積部はかなり空隙部が多い構造を有していることが明らかとなった。

第 3 章では、磁性線上への磁性粒子の堆積過程の追跡とその飽和捕集量の予測について検討した。磁場、流れ場及び磁性線が互いに直交する系における単一磁性線上への磁性粒子堆積状況の観察では、マグネタイトのような強磁性粒子は流れと直角方向に細長くのびてその堆積断面積が飽和に達することがなく、一方、弱磁性粒子は流れの方向にも堆積

し、堆積断面積は徐々に飽和値に達していくことを実験的に示した。この時の弱磁性粒子の堆積断面積は磁場方向の堆積長さ (R_a) を用いて、ピロリン酸マンガンについては扇型でほぼ近似でき、またヘマタイトについては R_a を用いて計算した扇型と楕円の面積のおおよそ中間の値をとることがわかった。これより、弱磁性粒子については R_a の値を知ることにより堆積断面積の概略値を推定することが可能であることが判明した。

粒子軌跡理論によりヘマタイト粒子の堆積過程のシミュレーションを行なったところ、磁気速度と流体速度の比 (v_m/v_o) が 5~10 以下の範囲でヘマタイトのバタフライ状の堆積形状を比較的うまく再現できた。シミュレーションによる粒子堆積部は樹状構造をとり空隙部がかなり多くなったが、この結果は第2章で得た堆積部における粒子占有率が比較的小さい値 (0.24) であることと対応するものである。

単一磁性線上における弱磁性粒子の飽和堆積断面形状、したがって飽和堆積断面積は、粒子間まさつ係数 (μ) をパラメータとする力のつりあいモデルを用いてシミュレーションすることにより、高勾配磁気分離法が通常取扱う粒子半径が $1\ \mu\text{m}$ 前後の小粒径の粒子、すなわち重力項が卓越しない系については実験結果をよく再現しうることを示した。次に、この μ をパラメータとする最大堆積長さ (R_{am}) の簡易予測法を提示し、重力項が無視できる場合、

$$R_{am} = \mu^{1/3} (v_m/v_o)^{1/3}$$

で表示されることを示し、ヘマタイトを用いた実験により、本法が R_{am} の概略的な推定法として有効であることを確認した。これより、上述した R_a と堆積断面積との関係を用いて飽和堆積断面積をもとめることも可能となる。また、横方向に磁性線を 2~4 本配列 (配列間隔は細線半径の10倍) した場合、実験によりもとめた堆積断面積は単一磁性線のそれより10~20%程度減少することがわかったが、この減少は逆洗時間間隔の設定の面からは安全側であり、この程度以上の配列間隔のものについては単一磁性線における推算値を用いても実用上はあまり問題とならないことを指摘した。

第4章では、配列磁性線及び網状磁気フィルターの初期及び粒子堆積進行中における磁性粒子捕集効率予測について理論的、実験的に検討を加えた。ここではまず、第2章で検討した粒子軌跡理論を配列磁性線に適用することを試み、その近傍における粒子軌跡計算方法を示した。粒子軌跡の観察結果と比較すると、その計算結果は磁性線を配列することによって生じる軌跡の特徴をうまく表現することができ、提示した計算法は十分に妥当性を有すると判断し得た。また、各種条件下において同法による粒子軌跡のシミュレーションを行ない、磁性線の配列数、配列間隔、磁気速度と流体速度の比 (v_m/v_o) などの各種パラメータが比捕獲半径に及ぼす影響を明らかにし、とくにフィルター充填率について、そ

れが1 %以上になると隣接細線の影響が表われはじめ、3 %程度以上でその影響が顕著になることを指摘した。理論中の流れ場表現については、単一磁性線の場合と同様にポテンシャル流を用いた比捕獲半径の計算値は、観察値を過大評価する傾向が強いことがわかった。また、低レイノルズ数領域で利用しうるクリーピング流は磁性線の配列に対応して重ねあわせができないため、同領域で配列磁性線間隔が小さい場合、すなわち、フィルター充填率が高い場合について、流れ場として桑原流れを用いる方法を示した。

フィルター充填率が高い場合及び粒子堆積進行中においては、粒子捕集効率等を上記のように粒子軌跡理論によりもとめることは一般的には困難であり、こうした場合について磁性粒子のフィルター捕集実験とその過程理論による解析とを試みた。実験結果からは印加磁場や表面流速といった操作条件と強、弱磁性粒子の破過特性との関係のほか、比飽和捕集量(N_s)が、弱磁性のヘマタイトでは表面流速(v_0)の $-2/3$ 乗に、マグネタイトでは v_0 の $-3/5$ 乗に比例すること、 N_s は磁場強度とともに増加し、強、弱磁性粒子ともに $N_s \propto v_m/v_0$ の関係が認められること、などの知見を得た。実験で得た破過曲線に過程理論を適用するとその初期吸収係数より初期比捕獲半径の値を算出でき、さらに粒子堆積にともなう比捕獲半径の変化を表わす指数として、ヘマタイトでは0.61~0.76の値を、マグネタイトでは1前後の値を得た。こうした値を用いて逆に計算を行なうことにより破過曲線の推定が可能であったことから、粒子堆積に伴う捕集効率の変化を定量的に表わす手段として、この過程理論に伴う方法は非常に有効であると判断された。

磁性物質の処理については前章までに得られた知見をそのまま適用することが可能であり、第5章以下では、おもに非磁性物質を対象として高勾配磁気分離法の水処理への適用について応用面からの研究を行なった。

まず第5章では、フェライト法による溶解性重金属の処理条件と生成粒子の高勾配磁気分離法による固液分離特性について検討した。カドミウム水溶液を例とした処理条件については、反応温度70 °C以上、第一鉄塩の添加量はカドミウムに対してモル比で10倍以上、pH10~10.5(アルカリ比1.1~1.4)が適当であり、この条件下では60emu/g程度の磁化を有するフェライトが生成し、100 mg/l程度のカドミウムを0.01mg/l以下まで除去することが明らかとなった。またフェライト生成反応時における中和時間は処理結果に大きな影響を及ぼさないこと、必要な酸化時間はORP測定によりモニターしうること、生成フェライトの磁化は反応時の温度が高いほうが高くなるが、その粒径は逆に小さくなる傾向があること、重金属濃度が高い場合は空気吹込み量を多くすることにより反応時間を短縮しうること、などを同時に示し得た。生成フェライトの安定性に関しては、第一鉄塩をモル比にしてカドミウムの10倍以上添加してフェライト化を行えば、カドミウムの再溶出

率が低い値で安定することがわかったが、全カドミウムの10%程度がなお $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 等の形態で存在すると推定され、条件によってはカドミウムの再溶出の可能性が残されることを指摘した。

生成フェライト粒子を高勾配磁気分離法により固液分離したところ、粒子平均径が $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ と微細であるにもかかわらず、印加磁場を 5kOe 以上にとることにより 200 m/hr の高流速でも90%以上の除去率が得られることがわかった。また力のつりあいモデルを用いた試算では、 20emu/g 程度以上の磁化を有するフェライト粒子であればその90%以上を高勾配磁気分離法により分離しうると予想され、フェライト法－高勾配磁気分離法がきわめて有効な重金属処理法であることを示し得た。

第6章では各種非磁性物質を対象として、必要に応じて化学的凝集法を併用した磁気シード法による前処理と高勾配磁気分離法とを組合わせた廃水処理方法について、その適用の可能性、前処理方法の確立、生成磁性沈殿の特性把握と高勾配磁気分離法による固液分離特性、実処理への適用を中心に検討を行った。

非磁性粒子としてカオリンを例に取り、磁気シード法－高勾配磁気分離法により処理を行ったところ、 $\text{pH } 7$ 以下ではカオリン量の2倍程度のマグネタイトを添加することにより、破過の傾向もみられず90%以上の除去率が得られ、 $\text{pH } 7$ 以上では少量の鉄塩の添加が除去率の改善に有効であることがわかった。溶解性重金属については凝集操作を行ったあとに磁気シード法を適用することが必要であり、まず、カドミウム水溶液を例に取り、アルカリ凝集沈殿法あるいは硫化ソーダ法を用いる前処理条件とその手順について検討した。その結果、前者では沈殿量が増加しない程度に鉄塩を加えて高 pH 側でアルカリ凝集させ、また後者では pH を $5.5 \sim 6.5$ に維持し、少量の鉄塩とともに硫化ソーダを当量比で 1.2 以上添加し、その後に磁気シード法を適用することによりそれぞれ良好な磁性沈殿を得ることができた。同磁性沈殿の高勾配磁気分離法による処理では、 100 m/hr の高速通水を行っても磁場強度 8kOe において高除去率が得られ、その破過時間は磁性沈殿の磁化に依存し、早期の破過を防ぐためには少なくとも $30 \sim 40\text{emu/g}$ の磁化が必要であることが明らかになった。

前処理としての凝集法に多硫化カルシウム法を用いた場合、マグネタイトの添加時期は処理結果にあまり影響しなかったが、多硫化カルシウム添加後、比較的早期に塩化第二鉄を添加すると良好な磁性沈殿が生成することがわかった。同法による模擬廃水の処理では以下のことが判明した。①カドミウム、鉛、亜鉛、クロムといった重金属は99.5%以上が除去され、硫化物沈殿を生成する反応ではイオウイオンメータにより薬剤添加量を制御できた。②オルトリン酸については 10mg/l のものが92%以上除去される。③Dグルコースは

10%弱しか除去されないが、高分子の溶解性物質であるポリビニルアルコールについては、薬剤量を増加することにより90%近くが除去される。④フッ素及びホウ酸の形態のホウ素は10%弱しか除去されない。⑤SSとしてのカオリンは高濃度(300mg/l)であっても100%近くが除去される。

以上の知見を基礎として、多種多様な汚濁物質を含有する清掃工場洗煙廃水を、多硫化カルシウム-磁気シード法で前処理後、磁場強度10 kOe、流速100 m/hrの条件で高勾配磁気分離法を行なったところ、前処理を含む1時間程度の短時間で高濃度(15mg/l)の水銀をはじめとする重金属など各種物質を廃水基準以下に処理することができた。このような一連の成果より、高速水処理法としての磁気シード法-高勾配磁気分離法の有効性を示し得た。

第7章では、磁性沈殿の磁性線上への捕集・堆積過程とその影響因子、並びに磁性沈殿の生成機構などの磁気磁気シード法の基礎と、磁性沈殿からの添加物質の回収方法について考究した。

非磁性粒子(カオリン)と強磁性粒子(マグネタイト)とで構成される磁性沈殿の堆積断面積は、堆積長さ(R_a)を用いてほぼ楕円近似が可能であり、その飽和堆積断面積(S_s)とカオリン濃度に対するマグネタイト濃度の比(Φ)との間に、 $S_s/S_o=5.7 \cdot \Phi^{0.29}$ (S_o : 磁性線断面積)の関係が認められた。また、少量の Fe^{3+} の存在下で堆積断面積は増加する傾向にあった。操作条件のうち印加磁場については、数kOe以上であれば磁性沈殿堆積への影響は少なく、むしろ通水速度の増加とともに堆積量が両対数上で直線的に減少することがわかった。

前章における各種磁性沈殿の処理特性と磁性沈殿構成粒子の界面化学的特性及び本章の上記の検討から、磁性沈殿生成機構は強磁性粒子と非磁性粒子が有する電位によって説明できた。また、少量の鉄塩はその架橋作用により両粒子の結合を助長し、そのため上記のように磁性線上における堆積断面積も増加するものと考えられた。

この磁性沈殿生成機構を基礎として、カオリンを含む磁性沈殿からマグネタイトを回収することを試みた。この結果、凝集剤無添加で得た磁性沈殿ではpHを11以上に、凝集剤(第2鉄塩)を添加して得た磁性沈殿ではpHを4以下として強攪拌後、印加磁場3kOe、700~1500m/hrの高流速で高勾配磁気分離法に通水することにより、マグネタイトを回収率80~100%、純度上昇率80%程度で回収できることが明らかになった。前処理に多硫化カルシウムを用いた磁性沈殿については同様の操作(pH11.5、通水速度5300m/hr)により約60%の重金属が脱着したマグネタイトが回収でき、また重金属等により汚染されていない多硫化カルシウムを磁性沈殿から化学的方法により再生、回収しうることを示した。

以上、高勾配磁気分離法の水処理への適用に関し、基礎と応用の両面から検討を進めた。基礎に関する研究においては、とくに磁性粒子の捕集効率と磁性線への捕集量に重点をおき、一方、応用面では非磁性物質の除去という応用範囲の拡大に重点をおいた研究を行った。前者の研究で展開した粒子軌跡や力のつりあいモデルによる解析は磁性粒子を対象としていくつかの成果をあげたが、粒径の表現や高充填率のフィルターへの適用などに今後検討すべき課題を残した。さらに非磁性粒子については磁気シード法を併用することから、磁性粒子と同様の理論展開には困難な点が多い。第 7-2 節に示した磁性沈殿の堆積断面積に関する検討は、磁性沈殿の捕集量予測のための基礎的知見の収集と位置づけられるが、理論的な取扱いを行うためには今後もこうしたデータ集積が不可欠である。また第 4-3 節におけるろ過理論による検討は手法としては必ずしも新しいものではないが、上記のような理論的取扱いの不十分な点を補完するとともに、磁性沈殿のような複雑な物質を対象とする場合についても有効であり、このようなマクロな面からの取扱いも検討の余地が残されている。

応用研究においては、高勾配磁気分離法を用いた汚濁物質の高速処理という目的はほぼ達成し得たものの、取扱った物質が限られていること、非磁性物質除去における添加物質量の節減についてはさらに検討の余地があること、他種処理法との併用については言及しえなかったことなど、本研究では得られなかった情報も多い。超電導磁石を手軽に用いることも夢ではなくなりつつある現在、高勾配磁気分離法の基礎と応用に関わる基本的事項を整備し、本法の処理法としての確立と総合的な評価にさらにつなげていく努力が肝要であろう。

謝 辞

本論文は、京都大学大学院工学研究科博士課程在学中及びその後に奉職させていただいている同工学部衛生工学科（産業衛生工学研究室）において行った研究をまとめたものである。

この間終始一貫して熱心にご指導を賜った京都大学工学部衛生工学教室、寺島泰教授に心から感謝いたします。また、研究成果のとりまとめにあたって、暖かいご指導をいただきました、京都大学工学部衛生工学教室、住友恒教授、並びに京都大学工学部附属環境微量汚染制御実験施設、松井三郎教授に深く感謝いたします。さらに本研究開始時から約2年間、当時の京都大学衛生工学科研修員 内野和博氏（現、川崎製鉄）、同工学研究科大学院修士課程学生 清水俊明氏（現、建設省）には、本研究遂行の基礎を築くに当り多大な御協力をいただき、また苦勞をともにしていただきました。寺島泰教授をはじめ、両氏のご助力なしには本研究は開始し得なかったものと深く感謝いたします。

さらに本研究を発展させていくにあたっては、当時の京都大学大学院工学研究科修士課程学生 関根雅彦（現、山口大学工学部）、西村和弘（現、大阪府）、同工学部学生 川那辺純二、野村勉（現、神戸製鋼）の諸氏の献身的な御協力を得ました。厚く感謝する次第です。

また名古屋大学工学部 内山晋教授には高勾配磁気分離装置の製作や磁気分離の研究法について、金沢大学工学部 金岡千嘉男博士には本研究の粒子軌跡計算法について、元京都大学工学部化学工学科 上田光三郎博士にはろ過法等に関する研究法について、それぞれ貴重な助言を頂きました。ここに改めて謝意を表します。

本研究を遂行している期間に、本論文の第6章を主たる内容とする論文（第6章文献 No.11, Removal of Dissolved Heavy Metals by Chemical Coagulation, Magnetic Seeding and High Gradient Magnetic Filtration）に対し、思いもかけず昭和61年度日本水質汚濁研究協会論文賞（廣瀬賞）をいただく榮譽に浴することができ、大きな励みとなりました。ご推挙頂きました諸先生方に深く感謝申し上げます。

最後に、本研究の遂行に当たって御協力を得た衛生工学教室の諸先生方並びに衛生工学科産業衛生工学研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

記 号

A : フィルター断面積	$[m^2]$
A_s : 運動方向への粒子の投影断面積	$[m^2]$
C : 粒子濃度	$[kg/m^3]$ あるいは $[mg/l]$
C_D : 抵抗係数	$[-]$
C_{in} : 粒子流入濃度	$[kg/m^3]$ あるいは $[mg/l]$
C_{kl} : マグネタイトに付着しなかったカオリン濃度	$[mg/l]$
C_{ka} : マグネタイトに付着したカオリン濃度	$[mg/l]$
C_{kd} : マグネタイトに付着する前のカオリン濃度 (実験に供したカオリン濃度)	$[mg/l]$
C_{KR} : 脱着操作後のカオリン濃度	$[mg/l]$
C_L : クリーピング流の流れ関数中の定数 (2-40式)	$[-]$
C_{Min} : マグネタイト流入濃度	$[mg/l]$
C_{Mr} : 逆洗スラリー中のマグネタイト濃度	$[mg/l]$
C_{Mout} : マグネタイト流出濃度	$[mg/l]$
C_{out} : 粒子流出濃度	$[kg/m^3]$ あるいは $[mg/l]$
$[Cd^{2+}]$: カドミウムイオン濃度	$[mg/l]$ あるいは $[mol/l]$
$[Cd^{2+}]_0$: 添加時におけるカドミウムイオン濃度	$[mg/l]$ あるいは $[mol/l]$
$[Cd^{2+}]_r$: 残留カドミウムイオン濃度	$[mg/l]$
D_{50} : 粒子の平均粒径	$[\mu m]$
D_{90} : 粒子の90%径 (大粒径の方から総質量の90%に相当する粒径)	$[\mu m]$
D_r : カオリン脱着率	$[\%]$
F : フィルター充填率 ($= f \times 100$)	$[\%]$
F_D : 流体抵抗力 (添字 θ , r がついた場合はそれぞれ円筒座標における θ , r 方向成分を表わす。(F_G , F_I , F_M も同様))	$[N]$
F_G : 重力	$[N]$
F_I : 慣性力	$[N]$
F_M : 磁気力	$[N]$
F_r : まさつ力	$[N]$
F_n : 垂直抗力	$[N]$
$[Fe^{2+}]$: 第1鉄イオン濃度	$[mg/l]$ あるいは $[mol/l]$
$[Fe^{2+}]_0$: 添加時における第1鉄イオン濃度	$[mg/l]$ あるいは $[mol/l]$

\vec{H} : 磁場強度 ($H = (H_r, H_z)$)	[A/m]
H_0 : 印加磁場	[A/m]
I : 円柱まわりの θ 方向の計算メッシュ番号 (2-54, 2-55式)	[-]
ID : 磁性細線配列数	[-]
J : 円柱まわりの z^* 方向の計算メッシュ番号 (2-54, 2-55式)	[-]
K : 慣性力に関する無次元パラメーター ($2\rho_p v_0 b^2 / (9\eta a)$, (2-64) (2-65) 式中)	[-]
K_d : 脱着カオリン量	[mg]
K_{in} : マグネタイトに付着してフィルターに流入したカオリン量	[mg]
L : フィルター長	[m]
M : 強磁性細線の磁化	[wb/m ²]
M^{2+} : 2 価の重金属の一般表示	[-]
M_p : 粒子磁化	[wb/m ²]
M_{ps} : 粒子飽和磁化	[wb/m ²]
M_s : 磁性線飽和磁化	[wb/m ²]
N : 粒子比捕集量 (フィルター単位体積当りの粒子捕集量)	[kg/m ³]
N_g : 重力に関する無次元パラメーター ($2b^2(\rho_p - \rho_f)g / (9\eta v_0)$, (2-64) (2-65) 式中)	[-]
N_s : 粒子比飽和捕集量 (フィルター単位体積当りの粒子飽和捕集量)	[kg/m ³]
$[OH^-]$: OH^- イオン濃度	[mg/l] あるいは [mol/l]
P : 流体圧力	[N/m ²]
P_i : 通水スラリーの磁性沈殿中のマグネタイトの割合	[%]
P_r : 回収マグネタイトの純度	[%]
P_x : 回収マグネタイトの純度上昇割合	[%]
Q : 粒子流入量 ($= v_0 C_{int}$)	[mg/cm ²]
R : 粒子回収率 (除去率)	[-]
R_0 : 初期粒子回収率	[-]
R_A : アルカリ比 ($= 2[OH^-]_0 / [Fe^{2+}]_0 + [Cd^{2+}]_0$)	[-]
R_M : マグネタイト回収率	[%]
R_a : 堆積長さ (磁性細線中心から粒子堆積部先端までの距離 / 細線半径)	[-]
R_{am} : 最大堆積長さ (R_a の最大値)	[-]
Re : 細線に関するレイノルズ数	[-]

Re_p : 粒子に関するレイノルズ数 ($= 2\rho r_b u/\eta$)	[-]
R_{Fe} : 鉄とカドミウムの比 ($= [Fe^{2+}]/[Cd^{2+}]$)	[-]
R_{Feo} : 薬剤添加時の R_{Fe} ($= [Fe^{2+}]_o/[Cd^{2+}]_o$)	[-]
R_q : 当量比 ($= [S^{2-}]/[Cd^{2+}]$)	[-]
S : 粒子堆積断面積	[m ²]
S_o : 磁性細線断面積	[m ²]
S_s : 粒子飽和堆積断面積 (S の最大値)	[m ²]
S' : 粒子堆積断面積/磁性細線断面積 ($= S/S_o$)	[-]
T_o, T_1 : 薬剤添加時間 (図 6-15)	[min]
U : 磁気ポテンシャル	[A]
U_{in} : 強磁性細線内部の磁気ポテンシャル	[A]
U_{out} : 強磁性細線外部の磁気ポテンシャル	[A]
V : 粒子体積	[m ³]
\bar{V} : 緩和係数 (2-60式)	[-]
W : 粒子流出率 ($= C_{out}/C_{in}$)	[-]
\bar{W} : 緩和係数 (2-61式)	
X, Y, Z : 無次元長さ	[-]
a : 磁性線半径	[m]
α : 加速度 (第2章)	
b : 磁性粒子半径	[m]
d : 桑原セルの半径	[m]
d_x : 直角座標における x 方向の磁性線間隔	[m]
d_y : 直角座標における y 方向の磁性線間隔	[m]
d_1 : 磁性線間隔 (d_x) を細線半径 (a) で除した無次元磁性線間隔	[-]
d_2 : 磁性線間隔 (d_y) を細線半径 (a) で除した無次元磁性線間隔	[-]
f : フィルター充填率 (第1~4章)	[-]
N : 攪拌回転数 (第5章)	[rpm]
f_N : 中和時間における攪拌回転数	[rpm]
f_w : 酸化時間における攪拌回転数	[rpm]
g : 重力加速度	[m/s ²]
\vec{i}_r : r 方向単位ベクトル	[-]
\vec{i}_θ : θ 方向単位ベクトル	[-]

k	: 磁性細線内反磁場の印加磁場に対する比 ($= M/2\mu_o H_o$)	[-]
l	: 特性吸収長さ	[m]
\vec{m}	: 磁気モーメント	[wb·m]
m	: x 方向の磁性線の配列数	[-]
n	: y 方向の磁性線の配列数	[-]
p	: 磁性粒子堆積にともなう捕集効率の変化を表わす指数 (4-15式)	[-]
q	: 磁性粒子堆積にともなう捕集効率の変化を表わす指数 (4-16式)	[-]
r	: 円柱座標 (r 方向)	[m]
r_a	: 無次元円柱座標 ($= r/a$)	[-]
r_s	: 計算領域外部境界における r_a (2-59式)	[-]
t	: 時間	[s]
t_1	: CaSx-磁気シード法におけるFe添加までの時間	[min]
t_2	: CaSx-磁気シード法における全前処理時間	[min]
t_N	: フェライト生成反応における中和時間	[min]
t_w	: フェライト生成反応における酸化時間	[min]
u	: 粒子と流体の相対速度	[m/s]
v_o	: 一様流の流速 (第2章) あるいは表面流速 (第4章)	[m/s]
v_{air}	: フェライト生成反応における空気吹込み量	[ml/min]
\vec{v}_f	: 流体速度 ($\vec{v}_f = (v_{fr}, v_{fr})$)	[m/s]
v_m	: 磁気速度 ($= 2\chi_s H_o M_b^2 / (9\eta a)$, (2-64) (2-65) 式中)	[m/s]
v_m'	: 強磁性粒子に関する磁気速度 ($= M_{ps} M_{sb}^2 / (\mu_o \eta a)$)	[m/s]
v_{N_2}	: フェライト生成反応における窒素吹込み量	[ml/min]
v_p	: 粒子移動速度	[m/s]
x, y, z	: 直角座標	[m]
x	: スピネルフェライト中の金属 $[M^{2+}]$ の組成比 ($M_x Fe_{3-x} O_4$) (第5章)	
z	: フィルターの長さ方向の距離 (第4-3節)	[m]
z^*	: Navier-Stokes式の数値解をもとめる際の変換係数 ($= \ln r_a$) (第2章)	[-]
Δt_{ORP}	: フェライト反応における酸化開始から ORPが急上昇するまでの時間	[min]
Λ	: 捕集効率	[-]
Φ	: 被処理液中におけるカオリン濃度に対するマグネタイト濃度の比	[-]
α	: フィルターの吸収係数	[1/m]
α_o	: フィルターの初期吸収係数	[1/m]

β : 粒子堆積部における粒子の占有率 (堆積粒子の真の占有体積/堆積粒子のみかけの占有体積の比)	[-]
ε_0 : フィルターの初期空隙率	[-]
ξ : 渦度	[1/s]
ξ^* : 無次元渦度 ($\xi a/v_0$)	[-]
ξ_n^* : 計算繰返し回数 n における ξ^* の値	[-]
$\tilde{\xi}_n^*$: (2-54) 式に ψ_{n-1}^* と ξ_{n-1}^* の値を代入してもとめた ξ_n^* の値	[-]
η : 粘性係数	[Ns/m ²]
θ : 円柱座標 (θ 方向)	[rad]
T : 温度 (第 5 章)	[°C]
λ : 比捕獲半径 (捕獲半径/磁性細線半径)	[-]
λ_0 : 初期比捕獲半径	[-]
λ_1 : 流れ場としてポテンシャル流を用いて計算した比捕獲半径	[-]
λ_2 : 流れ場としてクリーピング流を用いて計算した比捕獲半径	[-]
λ_3 : 流れ場として Navier-Stokes 式を用いて計算した比捕獲半径	[-]
λ_4 : 観察によりもとめた比捕獲半径	[-]
λ_e : 堆積断面積の経時変化から実験的にもとめた比捕獲半径	[-]
λ_t : 粒子軌跡理論より計算した比捕獲半径	[-]
λ_{t1} : ヘマタイトを常磁性体として計算した比捕獲半径	[-]
λ_{t2} : ヘマタイトを寄生強磁性体として計算した比捕獲半径	[-]
μ : 透磁率	[H/m]
μ_0 : 真空の透磁率	[H/m]
ν : 動粘性係数 ($= \eta / \rho_f$)	[m ² /s]
ξ : 桑原セルの半径 d を細線半径 a で除した無次元長さ ($= l/f$)	[-]
ρ_f : 流体密度	[kg/m ³]
ρ_p : 粒子密度	[kg/m ³]
σ_0 : 磁性粒子の自発磁化	[wb/m ²]
σ_1 : 1kOe の磁場下における磁性粒子の磁化	[wb/m ²]
σ_{12k} : 12kOe の磁場下における磁性粒子の磁化	[wb/m ²]
τ : 無次元時間 ($= v_0 t/a$, (2-64) (2-65) 式中)	[-]
τ_0 : 粒子比捕集量が飽和に達する時間 ($= N_s/\alpha_0 C_{in} v_0$)	[s]
τ' : $t - \tau_0$ で定義される経過時間	[s]

ϕ	: 磁気力の吸引領域と反発領域との境界を与える角度	[rad]
χ_p	: 磁性粒子の磁化率	[H/m]
χ_m	: 強磁性体の微分磁化率	[H/m]
χ_s	: 磁性粒子の比磁化率 ($= \chi_p / \mu_0$)	[-]
χ_∞	: 外挿でもとめた寄生強磁性粒子の磁化率	[H/m]
ψ	: 流れ関数	[m ² /s]
ψ^*	: 無次元流れ関数 ($= \psi / v_0 a$)	[-]
ψ_n^*	: 計算繰返し回数 n における ψ^* の値	[-]
$\widetilde{\psi_n^*}$: (2-55) 式に ψ_{n-1}^* と ξ_{n-1}^* の値を代入してもとめた ψ^* の値 (2-60式)	[-]

